

Universidade Federal de Sergipe

**Pró-reitoria de pós-graduação e pesquisa
Programa de Pós-graduação em Física**

Tese de doutorado

**Caracterização estrutural e magnética de
cromitas produzidas pelo método de
coprecipitação**

Msc. Thiago Targino Gurgel

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar

São Cristóvão, Julho - 2016

Thiago Targino Gurgel

**Caracterização estrutural e magnética de cromitas
produzidas pelo método de coprecipitação**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Física.

Universidade Federal de Sergipe
Pró-reitoria de pós-graduação e pesquisa
Programa de Pós-graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar

São Cristóvão
Julho - 2016

Gurgel, Thiago Targino.

Caracterização estrutural e magnética de cromitas produzidas pelo método de coprecipitação/ Thiago Targino Gurgel; orientador Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar - São Cristóvão, 2016

85 p. : il.

Tese de doutorado – Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Cromitas. 2. Nanopartículas. 3. Caracterização Magnética. 4. Geometricamente Frustrados. I. Moreno, Nelson O. S. (orient.). II. Universidade Federal de Sergipe. III. Programa de Pós-graduação em Física. IV. Caracterização estrutural e magnética de cromitas produzidas pelo método de coprecipitação

CDU 02:141:005.7

Dedicatória

À minha Mãe. Maria Ivaneide Targino por todo seu amor e dedicação.

Folha de aprovação

Esta monografia foi julgada adequada como **TESE DE DOUTORADO** para obtenção do título de doutor em física, e aprovada em sua forma final pela banca examinadora.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar

Prof. Dr. Edison Jesus Ramirez Plaza

Prof. Dr. Ronaldo Santos Silva

Prof. Dr. João Maria Soares

Prof. Dr. Marco Morales Torres

São Cristóvão, 9 de agosto de 2016

Agradecimentos

Gostaria de externar meus sinceros agradecimentos às pessoas que contribuíram para que este objetivo fosse possível:

- † A Deus, pela força e proteção que me dá todos os dias.
- † Ao meu orientador, prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar, por sua orientação deste trabalho, pela oportunidade, incentivo, confiança, conhecimento, paciência e apoio.
- † Ao Prof. Dr. João Maria Soares da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte pela colaboração.
- † Ao Prof. Dr. Marco Morales pela colaboração na realização das medidas de magnetização.
- † Ao Dr. Rodrigo Lima pela colaboração na realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura.
- † A minha mãe, Maria Ivaneide Targino, pelo apoio incondicional em todas as horas.
- † A minha irmã Letícia, que mesmo distância sempre torceu muito para dar tudo certo em meus estudos.
- † A meus afilhados Guilherme e Amanda.
- † A meus avós José Inácio e Aurina Targino, os quais considero como meus segundos pais.
- † A minha tia Jucileide, que foi a primeira a me apoiou na escolha pelo mestrado, e a todos os outros (a)s tio (a)s, que sempre me ajudaram, da forma como puderam me ajudar.
- † Aos professores e amigos que fiz na UERN.
- † Aos professores de departamento de Física da UFS.
- † Aos amigos e colegas de UERN, com os quais tive ótimos momentos durante minha graduação.
- † Aos amigos da turma do doutorado.
- † Aos colegas de grupo de pesquisa, pelas discussões e torcida.

- † Aos técnicos e secretários do departamento de Física pela ajuda e amizade.
- † Ao Álvaro, Cláudia e demais funcionários da pós-graduação pela simpatia e ajuda nos assuntos burocráticos.
- † A toda família e aos amigos, que conheci ao longo da vida e que me acompanharam e apoiaram no desenrolar deste trabalho.
- † A Capes pelo apoio financeiro.
- † A todos que, de alguma forma, colaboraram para o êxito deste trabalho.

Resumo

Amostras policristalinas de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$) foram produzidas pelo método de coprecipitação e tratadas em temperaturas de 400°C a 1200°C. As amostras foram caracterizadas através de medidas de difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, susceptibilidade magnética AC para diversas frequências e magnetização DC como função da temperatura e do campo magnético aplicado. Os resultados das análises dos difratogramas de raios X mostraram que os materiais são de fase única. O refinamento estrutural foi realizado pelo método de Rietveld e os parâmetros de rede determinados para estes materiais são consistentes com os reportados na literatura para a forma *bulk*. Os tamanhos médios dos cristaltos foram calculados usando a equação de Scherrer e comparados com os tamanhos obtidos por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que estes espinélios possuem cristaltos com tamanho médio de 18 a 55 nm. Nota-se um incremento do tamanho médio com o aumento da temperatura de calcinação. Estudamos a evolução das propriedades magnéticas nos espinélios normais das séries $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ através de medidas magnéticas feitas com magnetômetro PPMS-9T (Physical Property Measurement System). Os espinélios normais CuCr_2O_4 e MnCr_2O_4 são ferrimagnéticos com temperatura de Curie de 122 K e 43 K, respectivamente. A cromita de zinco (ZnCr_2O_4) que na sua forma nanométrica apresenta um ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel (T_N) de 5 K, e o NiCr_2O_4 mostra duas transições magnéticas, uma em $T_C \approx 75\text{K}$ relacionada a uma componente ferrimagnética (longitudinal) e a segunda a $T_S \approx 30\text{K}$, associada a componente antiferromagnética (transversal). A magnetização no sistema $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ para $0 \leq x \leq 0.5$ indica características de um ordenamento antiferromagnético (AF), enquanto valores de $x \geq 0.6$ definem o sistema com um ordenamento tipicamente ferrimagnético (FI). O interessante comportamento nas fronteiras da fase AF/FI é caracterizado pelo aparecimento de campo coercivo nos ciclos de histerese e duas temperaturas de ordem magnética. No entanto, para a outra série de cromitas espinélias $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, com $x \leq 0.5$, os compostos são ferrimagnéticos. No intervalo de $0.5 \leq x \leq 1.0$ surgem duas transições magnéticas com um aumento do campo coercivo que pode ser associado com o surgimento de componentes (FI) e (AF). Os ciclos de histereses das amostras são claramente assimétricos, e este comportamento pode ser atribuído a efeitos de *exchange bias* originários da presença de uma fase antiferromagnética e ferrimagnética nas amostras. No presente trabalho mostramos os resultados das propriedades

magnéticas das cromitas espinélias $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1,0$) em escala nanométrica e *bulk*. O Efeito Magnetocalórico (*EMC*) foi investigado em três amostras do tipo espinélio, os dados foram obtidos das medidas de magnetização em função da temperatura e verificou-se a variação da entropia de cada uma delas, observamos a variação da temperatura de transição magnética com o campo magnético aplicado, porém não observamos grandes valores de intensidade do *EMC*.

Abstract

Polycrystalline samples $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$) were produced by co-precipitation method and treated at temperatures of 400°C and 1200°C. The samples have been investigated by dc/ac magnetization as a function of temperature and magnetic field. In addition, X-ray powder diffraction, X-ray fluorescence and scanning electron microscopy measurements were carried out at room temperature. The analysis results of X-ray diffraction showed that the materials are single phase. The structural refinement was carried out by the Rietveld method and cell parameters determined for these materials are consistent with those reported in the literature for bulk samples. The average particle sizes were calculated using the equation of Scherrer and compared to the sizes obtained by scanning electron microscopy. It is observed that these spinel particles have an average size of 18-55 nm. It is noted an increase in the average size with increasing calcination temperature. We study the evolution of the magnetic properties of normal spinels of the series $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ through magnetic measurements with magnetometer PPMS-9T (Physical Property measurement system). Normal spinels CuCr_2O_4 and MnCr_2O_4 are ferromagnetic with Curie temperature 122 K and 43 K respectively. The zinc chromite (ZnCr_2O_4) which in its nano-form features an antiferromagnetic ordering with Néel temperature (T_N) of 5 K, the NiCr_2O_4 shows two magnetic transitions, one at $T_C \approx 75\text{K}$ related to a ferromagnetic component (longitudinal) and the second the $T_S \approx 30\text{K}$, associada a componente antiferromagnética (transversal). The magnetization in the system $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ for $0 \leq x \leq 0.5$ indicates characteristics of an antiferromagnetic ordering (AF), while values of $x \geq 0.6$ define the system with a typical ferrimagnetic order (FI). The behavior at the borders of AF / FI phase is indicated by the appearance of coercive field in hysteresis loops and two temperatures magnetic order. However, for other series of chromite spinel $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, with $x \leq 0.5$, the compounds are ferrimagnetic. In the range of $0.5 \leq x \leq 1.0$ arise two magnetic transitions with an increased coercive field which may be associated with the emergence of components (FI) and (AF). The hysteresis cycles of the samples are clearly asymmetric, and this behavior can be attributed to the originating exchange bias effect of the presence of a ferrimagnetic and antiferromagnetic layer in the samples. In the present study we show the results of the magnetic properties of spinel chromite $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$) on a nanometric scale and bulk. *EMC* was investigated in three spinel type samples, when data are obtained by the measurement magnetization as function of

temperature and found the change of entropy of each of them, we observe the change in the magnetic transition temperature with the applied magnetic field, but we noted not large *EMC* intensity values.

Sumário

Sumário	i
Lista de ilustrações	iii
Lista de tabelas	viii
Lista de acrônimos e símbolos	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
3.1 Propriedades Magnéticas	7
3.2 Vidro de Spin	21
3.3 Frustração	22
3.4 Função distribuição <i>log-normal</i>	22
3.5 O efeito Magnetocalórico	23
4 ESTADO DA ARTE	30
5 METODOLOGIA	33
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
6.1 Caracterização estrutural das Cromitas ACr_2O_4 (A = Mn, Zn, Cu e Ni)	37
6.2 Caracterização magnética das Cromitas ACr_2O_4 (A = Mn, Zn, Cu e Ni)	45
6.3 Caracterização das séries $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$	55
7 CONCLUSÕES	75
7.1 Conclusões	75
8 PERSPECTIVAS	77
8.1 Propostas Futuras	77

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
9 ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS	84
10 APÊNDICE A	85

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura Pirocloro Cúbica, ao lado da estrutura pirocloro do Fluorito FeF_3	2
Figura 2 – Figura: (a) Estrutura do Espinélio ACr_2O_4 , os íons de Cr^{+3} (esferas azuis) e íons A^{+2} (esferas amarelas) estão localizados em uma rede pirocloro e diamante, respectivamente. Os íons de oxigênio (esferas vermelhas) formam um envoltório octaédrico ao redor dos íons de $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{+3}$. Enquanto os íons A^{+2} estão engaiolados em tetraedros com oxigênios nos vértices. (b) Configuração eletrônica do íon Cr^{+3} é íons do sitio-A com o número crescente de elétrons da camada $3d$. Em que desdobramento dos níveis e devido ao campo cristalino local dos íons na fase cúbica.	3
Figura 3 – Relação vetorial entre o momento angular total, de spin e orbital e o momento magnético associado.	10
Figura 4 – Susceptibilidade molar recíproca vs. Temperatura para o composto paramagnético EuSiO_3	14
Figura 5 – Magnetização Espontânea do Níquel como uma função da temperatura.	16
Figura 6 – Ciclo de histerese magnética	17
Figura 7 – (a)Ordenamento antiferromagnético em uma rede cúbica simples de íons de Mn^{2+} ; (b) Dependência da magnetização da subrede com a temperatura em um antiferromagnético (esquematicamente).	18
Figura 8 – Ordenamentos e χ^{-1} versus T para materiais: (a) Ferromagnéticos; (b) Antiferromagnéticos.	19
Figura 9 – Ordenamento e χ^{-1} versus T para materiais Ferrimagnéticos. A susceptibilidade experimental observada corresponde ao segmento sólido da hipérbole. . .	19
Figura 10 – Célula unitária de uma rede Espinélio. As esferas amarelas representam os íons de oxigênio, as esferas vermelhas representam os íons no sítio tetraédrico (A) e as esferas azuis representam os íons no sítio octaédrico (B).	20
Figura 11 – Dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para CuCr_2O_4 . A linha sólida representa o ajuste com a lei de Curie – Weiss [15] . .	21

Figura 12 – Variação da suscetibilidade χ em relação à temperatura de um vidro de spin, exibindo a cúspide característica, e dependência da magnetização reduzida com o campo magnético H . Representação esquemática e exemplos de materiais que apresentam vidros de spin. Os vidros de spin se ordenam na forma de conjunto de spin aleatórios a baixas temperaturas.	21
Figura 13 – χ_{ac} vs. T , (campo de excitação $10^{-3}T$. Fonte: [20]	22
Figura 14 – Redes Geometricamente frustradas: (a) triangular de linhas compartilhadas; (b) triangular de cones compartilhados (Kagomé); (c) (cúbica de faces centradas) tetraédros de linhas compartilhados; (d) tetraédros de cantos compartilhados (Pirocloro).	22
Figura 15 – Função distribuição <i>log-normal</i> de x	23
Figura 16 – Efeitos da largura de distribuição σ_x nas curvas do tipo <i>log-normal</i>	23
Figura 17 – Diagrama entropia-temperatura ($S - T$), que ilustra a existência do efeito magnetocalórico, representado aqui por seus dois parâmetros ΔS_M e ΔT_{ad} . S_{Lat+El} é a soma das entropias da rede e eletrônica. Fonte: adaptado de, [26]	25
Figura 18 – Curvas de entropia em função da temperatura para campo magnético nulo (nesta figura, representado por $B = 0$) e campo aplicado B_0 . Os processos isotérmicos AB e CD juntamente com os processos “isocampos” BC e DA formam o ciclo de Ericsson magnético. ΔS_J é a entropia magnética ΔS_M	25
Figura 19 – Esquema do processo de síntese.	34
Figura 20 – Metodologia.	36
Figura 21 – Efeito de alargamento da reflexão de Bragg devido à diminuição do tamanho dos domínios cristalinos.	38
Figura 22 – Padrões de <i>DRX</i> das cromitas obtidas após síntese pelo método de coprecipitação (a) $MnCr_2O_4$, (b) $ZnCr_2O_4$, (c) $NiCr_2O_4$ e (d) $CuCr_2O_4$; as barras em azul corresponde aos picos de <i>DRX</i> do padrão de cada amostra respectivamente.	39
Figura 23 – Imagens obtidas por <i>MEV</i> das amostras (a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$ (c) $ZnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ na coluna direita, à esquerda, seus respectivos histogramas. A função distribuição $f(d)$ ajustada é do tipo <i>log-normal</i> . Os parâmetros de ajuste, diâmetro mediano d_0 e largura de distribuição σ_d , estão indicados nas figuras.	41
Figura 24 – Esquema ilustrativo do processo de produção de raios X.	43

Figura 25 – Espectrômetro de Fluorescência de raios X do Lamop - UERN	43
Figura 26 – Concentrações por Fluorescência de Raios X das amostras: (a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$ (c) $ZnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$	44
Figura 27 – Susceptibilidade magnética dc como uma função da temperatura com um campo magnético de 100Oe, com excitação da cromita de zinco, com $H = 3kOe$:(a) $ZnCr_2O_4$, (b) $MnCr_2O_4$, (c) $CuCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$. O destaque mostra o inverso da susceptibilidade e a linha fechada o ajuste com a lei de Curie-Weiss	46
Figura 28 – A dependência da susceptibilidade magnética ac com a temperatura dos compostos (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $MnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ para as frequências de 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 3 kHz, 5 kHz and 7 kHz.	51
Figura 29 – A dependência da magnetização com o Campo magnético para os compostos: (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $MnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ em diversas temperaturas.	53
Figura 30 – Magnetização em função da temperatura para as amostras:(a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $NiCr_2O_4$ para diferentes campos magnéticos. A dependência do T_C com o Campo magnético, estão indicados nas figuras	67
Figura 31 – Variação da Entropia magnética para a amostra $MnCr_2O_4$	68
Figura 32 – Variação da Entropia magnética para a amostra $NiCr_2O_4$	68
Figura 33 – Variação da Entropia magnética para a amostra $CuCr_2O_4$	68
Figura 34 – Padrões de Raio X e Refinamento Rietveld da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ and 1) calcinada em 1300 °C.	68
Figura 35 – Fluorescência de Raio X da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ como função da concentração.	68
Figura 36 – Imagens SEM (a) $Mn_{0,9}Zn_{0,1}Cr_2O_4$, (b) $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Cr_2O_4$, (c) $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Cr_2O_4$, (d) $Mn_{0,3}Zn_{0,7}Cr_2O_4$ and (e) $Mn_{0,1}Zn_{0,9}Cr_2O_4$	70
Figura 37 – Susceptibilidade magnética DC como função da temperatura da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ coletado a um campo magnético de 100 Oe (modo <i>Zero-field-cooled</i> (símbolos abertos) e <i>field-cooled</i> (símbolos fechados).	70
Figura 38 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade nos procedimentos ZFC e FC do $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) para campos de 1000, 500 e 100 Oe.	71

Figura 39 – Curva normalizada do inverso da susceptibilidade magnética coletada no modo <i>field-cooled</i> da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ obtidos em um campo de 0.1 T, como função de $T/ \theta_{CW} $	72
Figura 40 – Evolução das propriedades magnéticas da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ no intervalo de $0,5 \leq x \leq 1,0$	72
Figura 41 – Susceptibilidade Magnética <i>ac</i> da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. A temperatura de ordem magnética de ambos os compostos é independente da frequência. Destacamos a temperatura aproximada de ordenamento magnético.	72
Figura 42 – Curvas isotermas de magnetização versus o campo magnético dos diferentes compostos da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$, medidas em 5 K exceto para a amostra com $x = 0,5$ onde foi medido em 7 K.	73
Figura 43 – Diagrama de fase sugerido para as amostras da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1) baseados nas medidas de susceptibilidade e magnetização. A fronteira entre as duas regiões relacionados a ordens distintas são claramente indicados nos intervalos de $x \leq 0,6$ e $0,7 \leq x \leq 1,0$ no diagrama de fase.	73
Figura 44 – Padrões de DRX e refinamento rietveld da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1) sintetizada em 1000 °C.	73
Figura 45 – Padrões de EDS para o sistema $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ com a evolução dos picos Nika e Cuka obtido.	73
Figura 46 – Imagens de MEV das amostras: (a) $Cu_{0,9}Ni_{0,1}Cr_2O_4$, (b) $Cu_{0,7}Ni_{0,3}Cr_2O_4$, (c) $Cu_{0,5}Ni_{0,5}Cr_2O_4$, (d) $Cu_{0,3}Ni_{0,7}Cr_2O_4$ e (e) $Cu_{0,1}Ni_{0,9}Cr_2O_4$. Cada imagem tem seus respectivos histogramas, informando seus diâmetros médios e distribuição de tamanhos, provenientes do ajuste com a função log-normal. A barra de escala corresponde a 100 nm para todas as imagens.	73
Figura 47 – Susceptibilidade magnética DC coletados no modos Zero-field-cooled (símbolos abertos) e field-cooled (símbolos fechados) da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ como função da temperatura em um campo magnético de 100 Oe.	73
Figura 48 – Evolução das propriedades magnéticas da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ no intervalo de $0,5 \leq x \leq 1,0$. A linha pontilhada serve de guia para os olhos.	74

Figura 49 – Susceptibilidade magnética <i>ac</i> da série $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. A Temperatura de ordenamento magnético de ambos os compostos é independente com a frequência. Nós realçamos o ponto alto, ao qual e a temperatura de ordem.	74
Figura 50 – Curvas de Isotermas magnéticas para diferentes concentrações da série $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, medidas em 5 K.	74
Figura 51 – Diagrama de fase magnética sugerido para as nanopartículas da série $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1) baseada em medidas de susceptibilidade e magnetização. Dois pontos críticos representando ordens magnéticas distintas são observados claramente no diagrama no intervalo $0,5 \leq x \leq 1,0$	74

Lista de tabelas

Tabela 1 – Autovalores do Momento Angular	9
Tabela 2 – Valores experimentais do μ_{eff} e C_M para íons de metais de nosso interesse. . .	14
Tabela 3 – Valores experimentais e teóricos do μ_{eff} para íons de metais de nosso interesse.	16
Tabela 4 – Tabela com os valores das propriedades estruturais obtidas por Refinamento Rietveld e a fórmula de Scherrer das Cromitas ACr_2O_4 (A = Mn, Zn, Cu e Ni).	39
Tabela 5 – Valores dos Parâmetros de qualidade do Refinamento.	40
Tabela 6 – Padrões de EDS para as amostras: a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$ (c) $ZnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$	45
Tabela 7 – Dados magnéticos das amostras (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $MnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$. O μ_{eff} e θ_{CW} experimentais obtidos do ajuste dos dados de susceptibilidade no intervalo de temperatura $100 \leq T \leq 300$ K com a lei de Curie-Weiss. T_C é tomado como a temperatura onde é máximo e o índice de frustração $f = \theta_{CW} /T_C$. O valor do μ_{eff} spin-only também é apresentado. . .	48
Tabela 8 – Concentrações obtidas apartir de Fluorescência de Raio X da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$	56
Tabela 9 – Dados magnéticos da $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. μ_{eff} and θ_{CW} experimental obtidos das curvas de susceptibilidade no intervalo de temperatura de $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ pelo uso da equação de Curie-Weiss. T_C foi tomado onde a $\partial\chi/\partial T$ da temperatura tem um máximo. Valores μ_{eff} spin-only calculados são também apresentados.	57
Tabela 10 – Diâmetros médio das partículas (em nanômetros) e constantes de redes da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ estimados do método de Rietveld.	62
Tabela 11 – Concentrações obtidas apartir de Fluorescência de Raio X da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$	62

Tabela 12 – Dados magnéticos da série $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. Os dados de susceptibilidade magnética experimentais μ_{eff} e θ_{CW} obtidos da curva de susceptibilidade no intervalo de temperatura de $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ pelo uso da equação da Curie–Weiss. T_C foi tomado onde a derivada da susceptibilidade pela temperatura $\partial\chi/\partial T$ possui um máximo. Os valores calculados para o baixo spin μ_{eff} também são apresentados. 63

Devido ao grande número de termos técnicos e científicos usados diretamente em inglês, optou-se por usar as abreviações nesta língua para se evitar a mistura de siglas em inglês e português.

Lista de abreviaturas e siglas

AC	corrente alternada;
DC	corrente contínua;
D	diâmetro;
E	energia;
f	frequência;
FC	<i>field cooling</i> ;
ZFC	<i>zero field cooling</i> ;
FM	ferromagnético(s);
AFM	antiferromagnético(s);
FI	ferrimagnético(s);
PM	paramagnético(s);
H	campo magnético aplicado;
H_C	campo coercivo ou coercitivo;
K	Kelvin;
k_B	constante de Boltzmann;
$M(H)$	magnetização como função do campo magnético aplicado;
$M(T)$	magnetização como função da temperatura;
$M(H,T)$	magnetização como função do campo magnético aplicado e da temperatura;
M_S	magnetização de saturação;
M_{ZFC} e M_{FC}	magnetização obtida via processo <i>ZFC</i> e <i>FC</i> , respectivamente;
M_r ou M_R	magnetização remanente;

NP	nanopartícula(s);
Oe	oester;
r	distância média entre NP;
SG	vidro(s) de spin;
SPM	superparamagnético(s) ou superparamagnetismo;
T	temperatura;
t	tempo;
T_C	temperatura de Curie;
T_N	temperatura de Neel;
T_S	temperatura de <i>Spiral</i> ;
T_F	temperatura de <i>freezing</i> ;
T_{max}	temperatura cujo valor da magnetização é máximo nas curvas de <i>ZFC</i> ;
T'_m	temperatura cujo valor é máximo nas curvas de χ' (componente real da susceptibilidade magnética AC).
T''_m	temperatura cujo valor é máximo nas curvas de χ'' (componente imaginária da susceptibilidade magnética AC);
MEV	microscopia eletrônica de varredura;
TRM	magnetização termo-remanente;
x	concentração do dopante;
DRX	difração de raios X;
χ	susceptibilidade magnética <i>DC</i> ;
χ_{AC}	susceptibilidade magnética AC;

χ'	componente real da susceptibilidade magnética AC;
χ''	componente real da susceptibilidade magnética AC;
λ	comprimento de onda;
μ	momento magnético da partícula;
$\vec{\mu}$	vetor momento magnético da partícula;
τ	tempo de relaxação;
τ_m	tempo de medida de um experimento;
θ	ângulo;
φ	ângulo entre os vetor momento magnético dos sítios A e B .

Prólogo

A tese de doutorado, exposta nesta dissertação, foi desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe (PPGFI - UFS), sob a orientação do Prof. Dr. Nelson O. Moreno Salazar. O objetivo do trabalho foi estudar as propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas nos sistemas $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ e $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), produzidos pelo método de Coprecipitação. A parte experimental tanto morfológica como magnética foi desenvolvida essencialmente no Laboratório de Propriedades Magnéticas de nosso núcleo. Algumas das caracterizações magnéticas foram realizadas na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, sob a orientação do Prof. Dr. João Maria Soares. Outra parte das caracterizações magnéticas foi realizada no Laboratório de Caracterização Magnética da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, sob a supervisão do Prof. Dr. Marco Morales. A tese está dividida da seguinte forma:

Capítulo 1 \Rightarrow **Introdução**: apresenta a motivação do trabalho desenvolvido.

Capítulo 2 \Rightarrow **Objetivos**: disponibiliza os objetivos do trabalho.

Capítulo 3 \Rightarrow **Propriedades magnéticas das partículas**: Fundamentação Teórica.

Capítulo 4 \Rightarrow **Estado da Arte**: revisão da literatura.

Capítulo 5 \Rightarrow **Metodologia**: métodos e equipamentos utilizados na obtenção de amostras e dados experimentais.

Capítulo 6 \Rightarrow **Resultados e Discussões**: análises das amostras através de microscopia eletrônica de transmissão, fluorescência e difração de raios X. Além dos resultados experimentais e caracterizações magnéticas.

Capítulo 7 \Rightarrow **Conclusões gerais**: conclusões e trabalhos futuros.

Capítulo 8 \Rightarrow **Perspectivas**: trabalhos futuros.

- **Apêndices**: lista artigos publicados e aceitos no período.
- **Referências bibliográficas**.

CAPÍTULO 1

Introdução

Muitos dos grandes avanços tecnológicos da nossa era que incluem o desenvolvimento dos aparelhos de DVD e blu-ray, telas de cristal líquido, equipamentos hospitalares de ressonância magnética nuclear, nasceram das investigações em nível de pesquisa básica da Física da Matéria Condensada. Por seu vasto alcance é considerada a mais ampla das sub-áreas da Física e promete continuar expandindo os limites da tecnologia nos anos que virão.

O desenvolvimento de novos materiais na escala nanométrica na última década tem atraído considerável atenção, pois tais materiais propiciam novas propriedades físicas e químicas, propriedades estas que podem ser empregadas em nanotecnologia [1]. A maior dificuldade na síntese de nanopartículas é o controle de tamanho, distribuição e forma em escala nanométrica. Desta forma, a pesquisa de rotas de síntese que sejam fáceis e flexíveis para produzir nanopartículas com tamanho desejado, com estreita distribuição de tamanho e sem agregação é muito importante para o uso desses materiais em aplicações tecnológicas. Os compostos deste trabalho foram preparados pelo método de coprecipitação, que é uma técnica de síntese que apresenta grande parte das qualidades necessárias na produção de nanopartículas citadas anteriormente.

Óxidos com a estrutura espinélio são alguns dos compostos mais estudados na ciência do estado sólido devido à vasta gama de aplicações tais como: sensores de umidade, pigmentos cerâmicos especiais, filtros de micro-ondas, aditivos de cimento Portland, entre outras aplicações. A estrutura dos óxidos espinélio é responsável pela grande variedade de propriedades interessantes [2–4]. Dentre estas destaca-se o ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, efeitos de frustração e transições Jahn-Teller [5,6].

Propomos neste projeto estudar tais óxidos de metais de transição (dopados e não dopados) em sistemas nanométricos. Na primeira parte do projeto (desenvolvido durante o mestrado) foi proposto um estudo do mecanismo de processo de obtenção de nanopartículas (NP's) dos sistemas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$), de tal forma que fosse possível controlar o crescimento dessas partículas aplicando algumas condições de síntese. Sendo assim, foi realizado um estudo sobre o método de co-precipitação. Método este utilizado para a produção das amostras. Além da preparação desses materiais foi proposto um estudo detalhado das técnicas e métodos de caracterização que seriam empregados para extrair as informações estruturais das amostras. Dentre eles foi realizado um estudo preliminar de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura e sobre o método de Rietveld para o refinamento de estrutura cristalina. Na segunda parte do projeto (doutorado) foi proposto um estudo mais voltado para a caracterização magnética dos materiais, estudando as propriedades magnéticas, através de curvas de magnetização em função de campo externo e da temperatura. Visando, entender os mecanismos responsáveis pelo aparecimento do estado frustrado dos sistemas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$).

Para um estudo de forma mais precisa das propriedades físicas e químicas destes compostos é essencial entendermos a distribuição dos cátions, pois tais propriedades dependem desta distribuição [6]. A fim de compreender como estes materiais interagem com o ambiente, é necessária a determinação das características estruturais e magnéticas das nanopartículas espinélias.

As cromitas estudadas neste trabalho apresentam uma estrutura magnética do tipo pirocloro cúbicas, que pode ser visualizada em termos dos momentos magnéticos de uma rede tridimensional de tetraedros compartilhados pelos vértices, conforme ilustrado na Figura 1. De uma forma geral, o conceito de frustração geométrica está relacionado à incapacidade de minimização das interações magnéticas entre pares de spins. Esta incapacidade é resultado direto da geometria da rede de spins, ela é denominada frustração de origem geométrica.

Precisamos considerar o tipo de simetria local do entorno do íon magnético, deduzir sua estrutura eletrônica e, tentar entender as propriedades magnéticas com base em quantos elétrons existem para preencher os níveis de energia. Entretanto, propriedades magnéticas podem por si só ser influenciadas pela simetria local. Caso o desdobramento energético seja favorável para tornar um octaedro distorcido espontaneamente, como mostrado na Figura 2(a), este desdobramento possui um custo de energia devido ao aumento da energia elástica ser equilibrado por um ganho de energia eletrônica, este efeito é acompanhado da distorção. Este fenômeno é conhecido como efeito

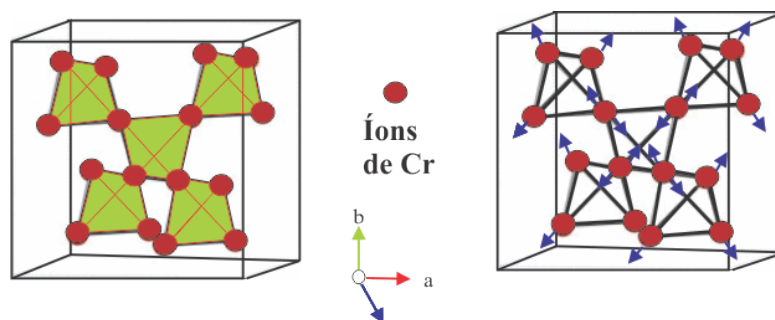


Figura 1 – Estrutura Pirocloro Cúbica, ao lado da estrutura pirocloro do Fluorito FeF_3 .

Jahn-Teller [7].

Nossos compostos cristalizam-se na estrutura cristalina Espinélio. Nesta estrutura, os íons divalentes A^{+2} formam uma rede diamante com um envoltório de tetraedros de oxigênio, enquanto o íon magnético Cr^{+3} são rodeado por gaiolas de octaedros de oxigênios formando uma rede pirocloro Fig. 2(a). No campo cristalino local dos íons de oxigênio, do orbital 3d do íon Cr^{+3} são divididos em um tripleto t_{2g} baixa-energia e um dubleto de alta energia e_g , onde o orbital do íon A^{+2} são divididos em um dubleto e em baixo e um tripleto t_2 alto como ilustrado na Fig.2(b). A presença do momento magnético e degeneração orbital nos íons do sítio A podem alterar as propriedades estruturais e magnéticas nos óxidos espinélio de cromo, de duas formas principais.

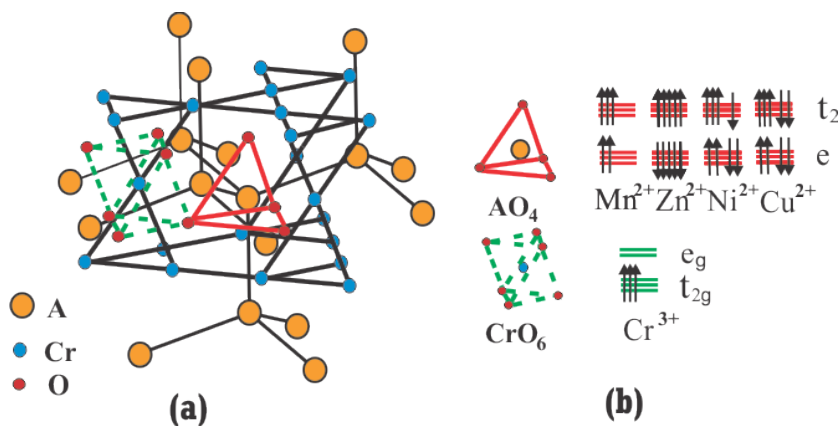


Figura 2 – Figura: (a) Estrutura do Espinélio ACr_2O_4 , os íons de Cr^{+3} (esferas azuis) e íons A^{+2} (esferas amarelas) estão localizados em uma rede pirocloro e diamante, respectivamente. Os íons de oxigênio (esferas vermelhas) formam um envoltório octaédrico ao redor dos íons de Cr^{+3} .

Enquanto os íons A^{+2} estão engaiolados em tetraedros com oxigênios nos vértices. (b) Configuração eletrônica do íon Cr^{+3} é íons do sitio-A com o número crescente de elétrons da camada 3d. Em que desdobramento dos níveis é devido ao campo cristalino local dos íons na fase cúbica.

Primeiro, a interação de troca $J_{\text{Cr}-\text{Cr}}$ entre os íons vizinhos de Cr^{+3} conduz a uma alta frus-

tração do estado fundamental na subrede pirocloro. Assim podemos relacionar a frustração ao chamado efeito spin-Jahn-Teller para os compostos com íons A^{+2} não magnéticos, onde a distorção da rede induz diferenças entre os coeficientes de troca originalmente uniformes para cada par de Cr^{+3} - Cr^{+3} . Isto remove a degenerescência de spin do estado fundamental e consequentemente uma ordem de longo alcance pode ser desenvolvida como observado em baixas temperaturas no caso, por exemplo, do $ZnCr_2O_4$ [8]. Em contraste, se os íons do sítio A são magnéticos, o acoplamento dos spins Cr^{+3} $S = 3/2$ para os spins Sítio A em uma rede diamante bipartida remove a frustração magnética, e a ordem magnética ocorre em altas temperaturas em comparação com a escala de interação de troca.

Segundo, se os íons do Sítio A possuem degenerescência orbital em uma estrutura cúbica Espinélio, estes são influenciados por uma distorção Jahn-Teller cooperativa, resultando em uma estrutura tetragonal com grupo espacial $I4_1/amd$ mesmo acima da temperatura de transição magnética; o início da ordem magnética pode conduzir a uma redução adicional da simetria de rede através de um acoplamento spin-rede. Por outro lado, óxidos espinélio de cromo com sítio A magnético, mas sem degenerescência orbital, possui como característica manter a estrutura cúbica simples quando estes estão sobre o estado magnético à baixa temperatura [9, 10].

Além disto, uma parte deste trabalho desenvolveu resultados experimentais de efeito magnetocalórico (*EMC*) e a influência do campo magnético na variação da entropia para os compostos aqui em estudo.

Investigação de fenômenos magnetotérmicos em materiais magnéticos é de grande importância para resolver problemas fundamentais do magnetismo e física do estado sólido, tal como sua aplicação tecnológica. Estes fenômenos têm forte influência nos valores de algumas quantidades físicas tais como entropia, calor específico e condutibilidade térmica, e isto reflete em suas próprias transições levando em conta localização da estrutura de spins do material magnético. Impulsionadas por estas motivações, em torno de uma tecnologia de uso tão corriqueiro, pesquisas têm sido desenvolvidas em diferentes frentes de atuação, sendo que uma das mais promissoras a refrigeração magnética, baseada no Efeito Magnetocalórico (*EMC*)[11]. Neste trabalho esforçamo-nos para dar certa contribuição para uma visão geral da teoria e investigação experimental destes efeitos magnetotérmicos nas cromitas espinélio preparadas pelo método de coprecipitação.

CAPÍTULO 2

Objetivos

O objetivo do trabalho foi caracterizar os sistemas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$), pelo método de Coprecipitação. As propriedades magnéticas e estrutura cristalina das cromitas espinélias foram estudadas por medidas de magnetização dc/ac em função da temperatura e campo magnético. Além da obtenção e análise dos dados experimentais, o objetivo do trabalho foi estudar a influência do tamanho das partículas nas propriedades magnéticas dos sistemas. Em particular, estudar as propriedades magnéticas destes nanocompósitos, visando entender os mecanismos responsáveis pelo aparecimento do estado frustrado nos sistemas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$). Tendo como finalidade compreender diversas propriedades físicas das cromitas espinélias, tais como: ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, efeitos de frustração e transições Jahn-Teller.

Os objetivos específicos são:

1. Obter os sistemas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0$) como nanopartículas (NP), com homogeneidade de distribuição e geometria bem definida;
2. Analisar as alterações ocorridas nas propriedades magnéticas gerais ao ser variada a concentração do dopante (Zn e Ni), visando entender os mecanismos responsáveis pelo aparecimento do estado frustrado;
3. Entender a influência dos efeitos de superfície nas propriedades das NP;

4. Comparar a evolução dos fenômenos físicos ocorridos nas NP espinélios e analisar o que pode causar tais comportamentos;
5. Obter dados experimentais para serem confrontados com modelos magnéticos já existentes, e propor novos modelos de nossa autoria.
6. Outro objetivo para este trabalho e caracterizar o Efeito Magnetocalórico nas cromitas ferromagnéticas (*EMC*).

CAPÍTULO 3

Fundamentação teórica

3.1 Propriedades Magnéticas

Do ponto de vista da Física, o magnetismo representa uma aplicação complexa de mecânica quântica, física estatística e eletromagnetismo. Isto faz com que o magnetismo exerça grande atração sobre os físicos teóricos e experimentais. Nas duas últimas décadas a pesquisa em magnetismo e materiais magnéticos vem passando por uma fase de muito interesse que se deve, principalmente, ao desenvolvimento de técnicas sofisticadas na área de preparação e caracterização de materiais. O caminho mais natural para classificar as propriedades magnéticas de um material é pela resposta a um campo aplicado. Esta resposta é caracterizada pela susceptibilidade, χ , na relação

$$\mathcal{M} = \chi \cdot \mathcal{H}_o. \quad (3.1)$$

Em que M é a magnetização, ou momento magnético por unidade de volume, e H_o é o campo aplicado. Em geral, χ é uma função de ambos H_o e da temperatura, T . Se o material é magneticamente isotrópico, M e H são paralelos e χ é um escalar. Para materiais anisotrópicos, χ é um tensor. Toda a discussão desenvolvida neste trabalho está voltada para materiais isotrópicos.

Diamagnetismo - materiais diamagnéticos possuem uma pequena e negativa susceptibilidade independente da temperatura. A magnitude de χ é da ordem de 10^{-5} e sendo esta negativa, o momento induzido é diretamente oposto ao campo magnético. Este tipo de magnetismo é uma consequência direta da *Lei de Lens* aplicada para o movimento da carga elementar (geralmente

elétrons) do sistema. Todos os materiais possuem uma contribuição diamagnética na sua susceptibilidade, mas para os nossos materiais considerados, a contribuição diamagnética para χ é pequena comparado a total, e por conta disto pode ser desconsiderada.

O fenômeno do *paramagnetismo* ocorre apenas em materiais com átomos individuais ou moléculas, que possuem momento magnético permanente. A susceptibilidade é positiva e depende da temperatura, esta é da ordem de 10^{-2} em temperatura ambiente e varia aproximadamente com $1/T$. Este tipo de comportamento magnético pode ser explicado como consequência de dois efeitos opostos: um, a tendência do campo aplicado orientar os momentos na direção do campo, e o outro a tendência da agitação térmica causar uma orientação aleatória do momento magnético.

A susceptibilidade paramagnética varia linearmente com H para pequenos campos e consequentemente desaparece para campo zero. No entanto, alguns materiais exibem estados magnéticos ordenados e são magneticamente ordenados mesmo sem um campo aplicado; esses são classificados como ferromagnetos e ferrimagnetos em que o prefixo refere-se à natureza de interação de acoplamento entre os elétrons no material. Este acoplamento pode fornecer altos valores de magnetização espontânea [12].

Uma das maiores dificuldades no desenvolvimento da teoria da magnetização espontânea é que esta requer um tratamento com um grande número de partículas interagindo. Um conhecimento é compreensão das propriedades de um paramagnético são equipamentos necessários para abordarmos a maioria dos problemas e dificuldades encontradas nos materiais com magnetização espontânea.

O momento magnético de um átomo ou íon é na verdade determinado por uma propriedade fundamental, o momento angular, assim vamos discutir algumas regras bem conhecidas para determinarmos o estado do momento angular. Cada elétron individualmente em um átomo possui um momento angular associado com este movimento orbital mais intrínseco, ou spin, momento angular. Para um átomo com n -elétrons, neste $2n$ momentos angulares estão acoplamento dando um momento angular total cujas propriedades dependem exatamente dos detalhes dos parâmetros de acoplamento. Para praticamente todos os átomos e íons que são de interesse, o estado do momento angular pode ser descrito do modelo Russell-Saunders da estrutura atômica, é nos podemos usar este modelo em nossas discussões. No esquema de Russell-Saunders, o momento angular orbital individual acopla-se através de um dado momento angular orbital total L , e o momento angular individual de spin acopla-se através do momento angular de spin total S . Finalmente, L e S acoplam-se atra-

vés de um dado momento angular total J . O estado do momento angular orbital de um átomo é caracterizado pelos autovalores de L^2 e uma das componentes de L , geralmente escolhida para ser L_z ; resultado similar ao obtido para o estado do spin e do momento angular total. Os autovalores permitidos de L^2 , S^2 e J^2 (em unidade de \hbar) e para L_z , S_z e J_z (em unidade de \hbar) são dados na Tabela 1.

Tabela 1 – Autovalores do Momento Angular

Operador	Autovalores
L^2	$L(L+1); L = 0, 1, 2, \dots$
L_z	$m_L = L, L-1, \dots, -L$
S^2	$S(S+1); S = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$
S_z	$m_s = S, S-1, \dots, -S$
J^2	$J(J+1); J = S + L, L + S - 1, \dots, L - S $
J_z	$m = J, J - 1, \dots, -J$

O momento angular orbital e de spin que cada átomo possui esta associado com o momento magnético resultante destes. O operador momento magnético é dado por

$$\hat{\mu}_L = -\frac{|e|\hbar}{2m_e}\hat{L} \equiv -\mu_B\hat{L}. \quad (3.2)$$

$$\hat{\mu}_S \equiv -g\mu_B\hat{S} \quad (3.3)$$

Em que a quantidade $|e|\hbar/(2m_e)$ é uma unidade de momento magnético igual à $0,927 \times 10^{-20}$ erg/Oe ; esta é geralmente chamada de magnéton de Bohr e pode ser designada por μ_B (estritamente falando, g e a correção da eletrodinâmica quântica dada por 2.0023 em que aproximamos o fator para 2 em Eq.(3.3)).

A Figura 3 é um diagrama vetorial, que mostra como \vec{L} e \vec{S} combinam-se dando um momento angular total \vec{J} e como $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$ combinam-se para fornecer um momento magnético total $\vec{\mu}$, onde de (3.2) e (3.3), temos

$$\vec{\mu} = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (3.4)$$

Nos vemos que $\vec{\mu}$ não é paralelo a \vec{J} porque as razões do momento angular e momento magnético são diferentes nos casos da órbita e do spin.

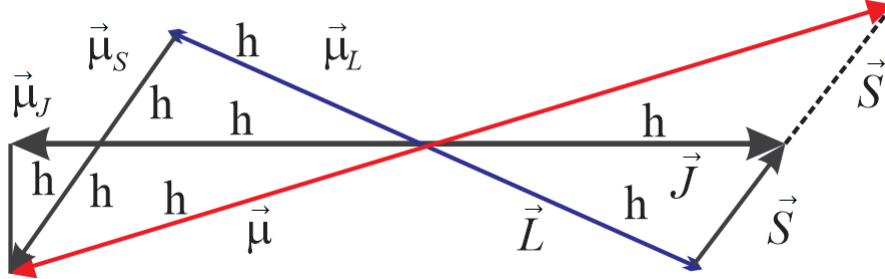


Figura 3 – Relação vetorial entre o momento angular total, de spin e orbital e o momento magnético associado.

Na ausência de um campo aplicado, o momento angular total é naturalmente constante; L , S e J , por outro lado, são constantes em magnitude, mas precessão em torno de \vec{B} , de modo que a componente de $\vec{\mu}$ perpendicular a \vec{B} em média tende a zero quando tomamos um tempo que é grande comparado com o período de precessão. Assim um campo magnético aplicado pode influenciar somente a componente de $\vec{\mu}$ paralelo a \vec{B} , a qual nos chamamos de μ_z . Usando a lei dos cossenos e a propriedade do operador momento angular, nós achamos

$$\mu_J^2 = g^2 J(J+1) \mu_B^2 \quad (3.5)$$

e

$$\mu_z^J = -g \mu_B^2 J_z \quad (3.6)$$

Sendo a soma dos momentos angular de spin e momento angular orbital:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.7)$$

A quantidade g , e o fator- g de Landé é dada por

$$g = 1 + \frac{(J(J+1) + S(S+1) - L(L+1))}{(2J(J+1))} \quad (3.8)$$

Para um íon livre qualquer, no estado fundamental, a distribuição dos elétrons nas camadas eletrônicas é feita de forma a obedecer às regras de Hund, as quais são descritas como:

1. Para um estado de menor energia os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar o spin total S sem violar o princípio de Pauli.
2. Os elétrons ocupam orbitais que resultam no máximo valor de L , consistente com a primeira regra.
3. O valor do momento total J é igual a $|L-S|$ quando a camada estiver preenchida menos da metade e igual a $|L+S|$ quando a camada estiver preenchida mais da metade.

Naquelas camadas atômicas cheias ou vazias, tanto S quanto L se anulam, enquanto que nas preenchidas exatamente até a metade, somente L se anula, de modo que $J=S$. Nos outros casos, S e L são diferentes de zero. A partir das regras de Hund pode-se inferir se o material apresenta ordenamento magnético ou não. Quando o átomo ou o íon tem vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades desses elétrons. Isto porque, numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os valores de m_l possíveis, positivos e negativos, bem como todos os valores de m_s possíveis. Dessa forma, o momento angular total da camada fechada é nulo, sendo portanto, nulo seu momento magnético [12].

Paramagnetismo

Assumindo que nosso sistema consiste de N átomos idênticos, em um estado paramagnético, e com momento angular total J e momento magnético μ_J . Como não estamos interessados na interação de cada átomo um com o outro, a única contribuição para a Hamiltoniana vem das interações com o campo magnético aplicado, e como elas são idênticas, nós precisamos considerar somente a Hamiltoniana para um único átomo.

$$\mathcal{H} = -\mu_J \cdot \vec{H}_o \quad (3.9)$$

escolher \vec{H}_o para esta ao longo do eixo - z e escrever

$$\mathcal{H} = -\mu_{J_z} \cdot \vec{H}_o \quad (3.10)$$

De (3.5) e da Tabela 1, os autovalores de H são então

$$\mathcal{E}_m = -g\mu_B \vec{H}_o, m = J, J-1, \dots, -J \quad (3.11)$$

A função de partição é

$$Z_J = \sum_{m=-J}^J e^{g\mu_B H_o / kT} \quad (3.12)$$

onde nos podemos interpretar o subscrito J como um lembrete que o resultado depende do momento angular total, este é convenientemente expresso para Z_J na forma

$$\begin{aligned} Z_J &= \sum_{m=-J}^J e^{mx/J} \\ &= \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}x\right)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde

$$x = \frac{gJ\mu_B H_o}{k_B T} \quad (3.14)$$

é a razão da energia magnética e térmica.

De forma geral, o momento magnético da amostra de N átomos é

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= N\langle\mu_{Jz}\rangle = Ng\mu_B\langle J_z\rangle \\ &= Ng\mu_B \frac{\text{Tr}[J_z e^{H/kT}]}{Z_J(x)} \\ &= \frac{Ng\mu_B \sum_{m=-J}^J m e^{mx/J}}{Z_J(x)} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Esta expressão pode ser reduzida para uma forma mais usual

$$\mathcal{M} = NgJB_J(x) \quad (3.16)$$

onde B_J é chamada de função de Brillouin.

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)}{2J}x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (3.17)$$

Na equação 3.16 temos dois casos limites o qual são de particular interesse físico, quando $x \leq 1$ e $x \rightarrow \infty$, e nós podemos discutir estes casos com mais detalhes. $x \leq 1$. Consideremos a magnetização. Note que $NgBJ$ é o momento máximo atingível para a amostra se todos os átomos estão exatamente alinhados, assim $B_J(x) = NgBJ/M$ é a magnetização reduzida ou relativa da amostra. No limite de altas temperaturas, ou seja, para $x \leq 1$ podemos expandir \coth em série de potência, de onde encontramos a magnetização dada pela equação 3.18.

$$\mathcal{M} = \frac{N\mu_B^2 J(J+1)H}{3k_B T} \quad (3.18)$$

Em que tendo um material linearmente isotrópico, obtemos a susceptibilidade paramagnética sendo dada pela equação 3.19, onde C é a constante de Curie.

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (3.19)$$

onde

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \quad (3.20)$$

E na eq.(3.19) é conhecida como a lei de Curie, porque foi descoberta experimentalmente por Pierre Curie em 1907. Esta diz que a susceptibilidade de um paramagnético é independente do campo aplicado (para campos suficientemente pequenos (entre 10^{-5} e 10^{-4}), em que $x \leq 1$) e inversamente proporcional a temperatura absoluta. A forma usual de exibir dados experimentais na susceptibilidade dos paramagnetos é através do gráfico da susceptibilidade recíproca como função da temperatura T . Se os dados obedecem à lei de Curie, a curva resultante é uma linha reta passando através da origem e possui uma inclinação $1/C$. A Figura 4 mostra dados de susceptibilidade experimental para um composto paramagnético, EuSiO_3 . Neste material o átomo magnético é o íon Eu^{2+} que possui $L=0$, $S=J=7/2$. Se o valor de L , S e J são conhecidos do átomo magnético, a

teoria desenvolvida aqui pode ser testada e confrontada com o experimental por comparação dos valores medidos e os valores teóricos de C de (eq. 3.20). Outra forma, talvez a mais comum, a maneira de fazer a comparação é pelo cálculo do momento magnético efetivo

$$\mu_{eff} = g[J(J + 1)]^{1/2} \quad (3.21)$$

e comparar este com o valor experimental

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{N \mu_B^2} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

Se a comparação é feita por conversão a dados experimentais para o valor molar assim como $N=NA$, número de Avogadro, então o cálculo é simplificado, lembrando que é quase exatamente 8, assim

$$\mu_{eff} = \sqrt{8C} \quad (3.23)$$

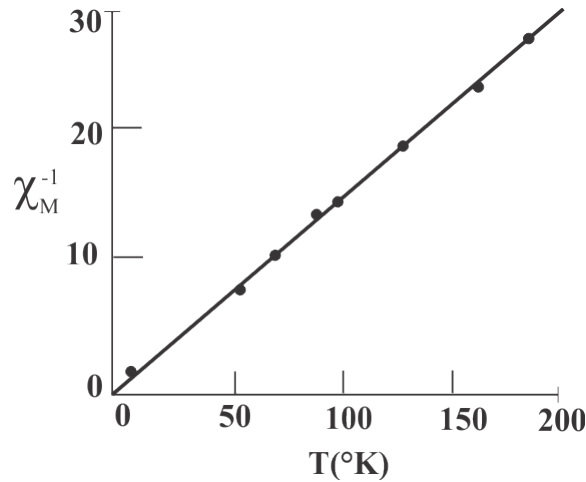


Figura 4 – Susceptibilidade molar recíproca vs. Temperatura para o composto paramagnético EuSiO_3 .

Isto é importante para distinguirmos a diferença entre o momento magnético efetivo (3.21) e o momento de saturação $g\mu_B J$. De (3.5) vemos que o $\mu_{eff} = \mu_J$ é a componente do momento magnético total ao longo de \vec{B} e o momento de saturação é a componente estática máxima de $\vec{\mu}$ na direção do campo magnético.

Tabela 2 – Valores experimentais do μ_{eff} e C_M para íons de metais de nosso interesse.

íon	S	L	J	g	gJ	$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{eff}(\text{exp.})$	$C_M(\text{Teórico})$
Cu^{+2}	1/2	2	5/2	6/5	3	3.55	2.02 - 1.81	1.57
Ni^{+2}	1	3	4	5/4	5	5.56	3.23	3.91
Mn^{+2}	5/2	0	5/2	2	5	5.92	5.85	4.38
Cr^{+3}	3/2	3	3/2	2/5	3/5	0.77	3.82	0.07

A Tabela 2 mostra o valor experimental e teórico do μ_{eff} para os íons dos metais de nosso interesse neste trabalho. Acredita-se que o modelo de acoplamento Russell - Saunders prever uma excelente descrição do estado fundamental de íons terra raras.

Caso $x \gg 1$. O outro caso limite o qual é de particular interesse físico é quando o valor de x é muito grande, em particular com $T \rightarrow 0$. Notemos que os dois casos limites correspondem a situações nas quais a energia magnética é muito menor que a energia térmica e vice-versa. Quando x é muito grande, nós podemos esperar que um alinhamento significativo pudesse ocorrer e o momento magnético da amostra aproximasse de seu valor máximo. Da eq. 3.17 e da relação

$$\coth(y) = 1 + 2e^{-2y} + \dots \quad y \gg 1 \quad (3.24)$$

Nós temos

$$\frac{M}{Ng\mu_B J} = B_J(x) = 1 - \frac{1}{J}e^{-g\mu_B H_o/kT} \quad x \gg 1 \quad (3.25)$$

e

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{M}{Ng\mu_B J} = 1 \quad (3.26)$$

Esta última equação mostra que a magnetização atinge o seu valor máximo de saturação com $T \rightarrow 0$ para um campo muito pequeno, infinitesimal. Em geral, podemos dizer que o modelo explica quantitativamente a maioria das propriedades físicas mais importantes dos paramagnéticos, em ordem para obter um ajuste detalhado entre teórico e experimental em geral e necessário considerar outros fatores. Destacamos as interações do átomo magnético com átomos não magnéticos tais como ânions diamagnéticos, estas interações são geralmente chamadas de efeitos de campo

crystalino e são responsáveis por anisotropia magnética, ou tendências do momento magnético para apontar ao longo de um dado eixo do cristal. Uma consequência destes efeitos é que para íons metal de transição, o momento orbital L e frequentemente "desconsiderado" e o operador momento magnético pode ser aproximado por

$$\mu \equiv -g\mu_B S \quad (3.27)$$

onde g não é muito diferente do valor apenas de spin, $g = 2$.

Tabela 3 – Valores experimentais e teóricos do μ_{eff} para íons de metais de nosso interesse.

íon	S	L	J	$g\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	$\mu_{eff}(\text{exp.})$
Cu^{+2}	1/2	2	5/2	3.55	1.73	1.9
Ni^{+2}	1	3	4	5.59	2.83	3.2
Mn^{+2}	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.85
Cr^{+3}	3/2	3	3/2	0.77	3.87	3.8

A Tabela 3 nos dá os valores experimentais do μ_{eff} para os íons de metais de transição mais importantes para nosso trabalho. Nós vemos que o momento magnético efetivo destes íons tem maior concordância com o experimental em 3.27 comparado com 3.21 [6].

Sistemas Magnetizados Espontaneamente

A dependência da magnetização espontânea em baixas temperaturas por causa da interação dos átomos magnéticos, nos leva a dividir em três classes: ferromagnética, antiferromagnética e ferrimagnética, como geralmente são classificadas. Materiais ferromagnéticos tornaram-se ao longo dos últimos cem anos bem conhecidos por terem importância fundamental nas tecnologias. A existência da classe antiferromagnética, por outro lado, teve seu reconhecimento apenas recentemente. Primeiramente Néel propôs o conceito de antiferromagnetismo em 1930 e mais tarde generalizações desta idéia levou a descoberta do ferrimagnetismo.

Em um material ferromagnético, a interação entre os átomos magnéticos favorece um alinhamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos. No zero absoluto, o alinhamento é completo e a magnetização espontânea possui um possível valor máximo. Quando a temperatura é aumentada, os efeitos da agitação térmica, os quais favorecem uma orientação aleatória dos momentos

magnéticos, começam a influenciar. A magnetização espontânea diminui com o aumento de temperatura, primeiro gradativamente, e depois mais e mais rapidamente, até esta se tornar zero em uma temperatura característica conhecida como a temperatura de Curie.

A Figura 5 mostra a curva de magnetização espontânea observada para o níquel; as curvas correspondentes para outros materiais ferromagnéticos possuem forma similar.

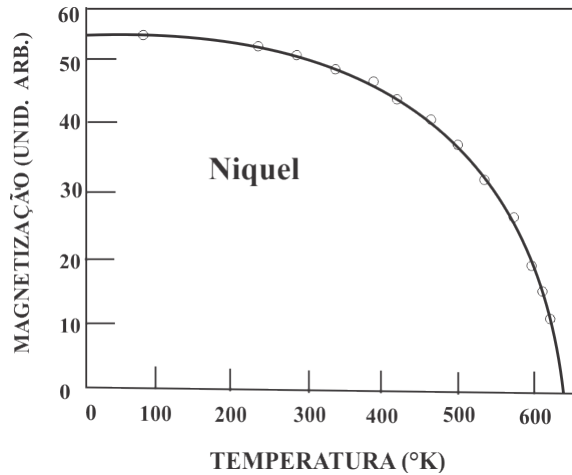


Figura 5 – Magnetização Espontânea do Níquel como uma função da temperatura.

Apesar da existência de uma magnetização espontânea abaixo de T_C , uma parte dos materiais ferromagnéticos não possui necessariamente magnetização macroscópica, isto é, alguns podem apresentar magnetização nula. Este tipo de material é denominado de desmagnetizado. Isto resulta do fato que o material é dividido em pequenas regiões que são chamadas de domínios magnéticos, em que todos os momentos magnéticos estão alinhados dando um momento magnético total como um todo ao domínio, mas fazendo a soma total sobre todos os domínios ficar próximo de zero. Portanto, sobre a aplicação de um campo, a distribuição de domínios é modificada, proporcionando um aumento da curva de magnetização, como mostrado na linha fechada na figura 6, e chamada de curva de magnetização inicial: se aplicarmos um campo de forma contínua em um material desmagnetizado, a magnetização tende a saturar, esta magnetização é denominada de magnetização de saturação (\vec{M}_S), em que corresponde ao alinhamento total dos momentos existentes no composto. Se diminuirmos gradativamente o campo aplicado, observamos um decréscimo lento e contínuo da magnetização até um valor remanescente, denominado de magnetização remanente (\vec{M}_R), onde o composto permanece magnetizado mesmo a campo nulo, isto é, $H = 0$. Para que a magnetização tenda a zero, é necessário aplicarmos um campo negativo, denominado de campo coercivo (\vec{H}_C),

o qual indica o valor do campo magnético que deve ser aplicado para que a magnetização seja reduzida a zero. Com o aumento contínuo do campo no sentido negativo, o material apresenta uma magnetização de polaridade oposta até atingir novamente a saturação. A redução de H a zero deixa novamente uma magnetização residual ($-\vec{M}_R$), e novamente para reduzir \vec{M} a zero, faz necessário à aplicação de um campo coercivo no sentido positivo. O material fica novamente saturado, com a polaridade inicial, ou seja, se aplicarmos um campo continuamente variando entre dois valores extremos de $\pm H_0$, o processo de magnetização não será reversível, e este fenômeno é descrito pelo ciclo de histerese magnética [7].

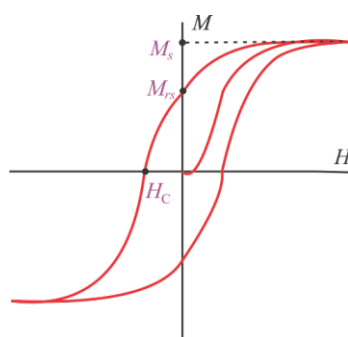


Figura 6 – Ciclo de histerese magnética

Em 1936, Néel propôs a existência de outro tipo de magnetismo cooperativo, o qual ele chamou de antiferromagnetismo. Em uma forma simplificada, um material antiferromagnético, a rede de átomos magnéticos pode ser dividida em duas subredes interpenetradas, A e B , de tal forma que os átomos em A possuem somente os átomos de B como primeiros vizinhos, e vice e versa (A rede cúbica simples ou rede cúbica de corpo centrado fornecem os exemplos simplificados de tais casos). As interações magnéticas são assim causadas pelas subredes magnéticas serem antiparalelas. Em zero absoluto, cada uma destas subredes possui magnetização de saturação máxima, e com o aumento da temperatura, a agitação térmica reduz a magnetização espontânea da mesma forma que os materiais ferromagnéticos, embora, o momento magnético de rede de uma magnetização espontânea antiferromagnética é zero em toda temperatura, por causa do cancelamento exato da magnetização espontânea das duas subredes equivalentes. A Figura 7 (a) mostra uma rede cúbica simples do átomo magnético (Mn), como ilustração de um caso simples de antiferromagnetismo, sendo esta dividida em duas subredes A e B ; a Figura 7 (b) mostra uma representação esquemática da dependência com a temperatura das duas subredes magnéticas.

Acima de uma temperatura de transição (geralmente chamada de ponto de Néel para antifer-

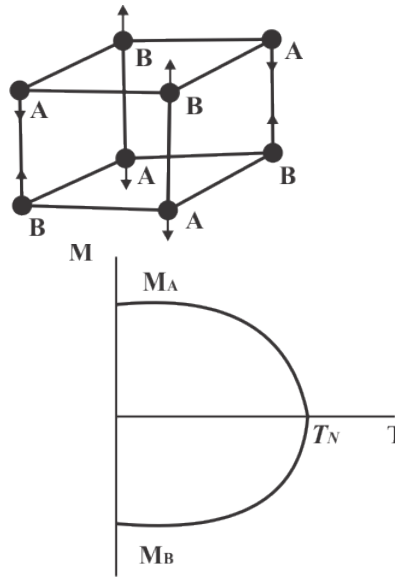


Figura 7 – (a) Ordenamento antiferromagnético em uma rede cúbica simples de íons de Mn^{2+} ; (b) Dependência da magnetização da subrede com a temperatura em um antiferromagnético (esquemáticamente).

romagnéticos), onde os efeitos da agitação térmica predominam, tanto os ferromagnéticos como os antiferromagnéticos não possuem magnetização espontânea. Nesta região de temperatura, eles possuem principalmente características de materiais puramente paramagnéticos. Nos quais a susceptibilidade é independente de H , para campos da ordem (10^4 Oe) e possuem uma dependência com a temperatura de forma aproximada

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.28)$$

onde C é a constante de Curie e θ é a temperatura característica do material, geralmente chamada de temperatura de Curie Paramagnética. Em que θ é positivo para materiais ferromagnéticos em geral, mas nem sempre negativos para antiferromagnéticos. Como para materiais paramagnéticos, o caminho mais comum é mostrado experimentalmente pelos dados de susceptibilidade a altas temperaturas em ferromagnéticos e antiferromagnéticos é (plotado) o gráfico de χ^{-1} versus T . A Eq. 3.28 nos dá então a inclinação da linha reta $1/C$ é a intersecção em $T - \theta$. A Figura 8 apresenta os ordenamentos e a forma dos gráficos χ^{-1} versus T para materiais Ferromagnético e Antiferromagnético, respectivamente. A susceptibilidade de um paramagnético simples pode ser considerada como um caso especial da eq. 3.28 na qual $\theta = 0$; este resultado sugere que θ é relacionado a interação que produz a magnetização espontânea.

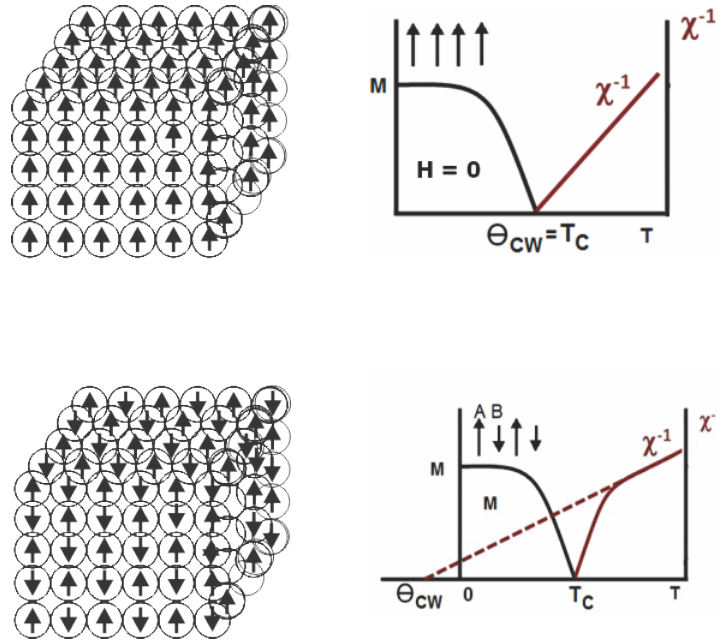


Figura 8 – Ordenamentos e χ^{-1} versus T para materiais: (a) Ferromagnéticos; (b) Antiferromagnéticos.

Assim os principais fatores experimentais dos ferromagnéticos e antiferromagnéticos que são observados e confrontados de forma satisfatória a teoria, são (a) a existência da magnetização espontânea, (b) a localização da temperatura de transição, (c) a susceptibilidade a alta temperatura e (d) os fenômenos térmicos associados [13]. Estas observações também se aplicam para o ferrimagnetismo, fenômeno este que se apresenta em materiais que possuem subredes magnéticas não equivalentes. Os fenômenos de ferrimagnetismo passaram a ser intensamente estudados nos últimos 50 anos, em parte por conta das ferritas e granadas, os quais são de grande importância tecnológica, e são ferrimagnéticos.

Uma substância ferrimagnética, pode ser considerada como um antiferromagnético com duas subredes desiguais. Além disso, na aproximação para altas temperaturas a forma da variação da curva do χ^{-1} (T) geralmente cruza o eixo das temperaturas em uma região de valores negativos, como observamos na Figura 9.

Espinélio ferrimagnéticos tem a mesma estrutura cristalina do mineral natural $MgAl_2O_4$, que deu origem a esta classe de estrutura, mas os cátions são substituídos por íons do elemento de transição. Recordando que, a fórmula geral química é PQ_2X_4 . Em um espinélio simples os íons Q são trivalentes do mesmo elemento (no nosso caso Cr^{3+}) e os íons P são todos divalentes de mesmo tipo ($P = Zn, Mn, Cu$ e Ni). Soluções sólidas de um Espinélio simples também ocorrem. Em suma, íons diamagnéticos podem ser substituídos por alguns íons magnéticos. Para os dois

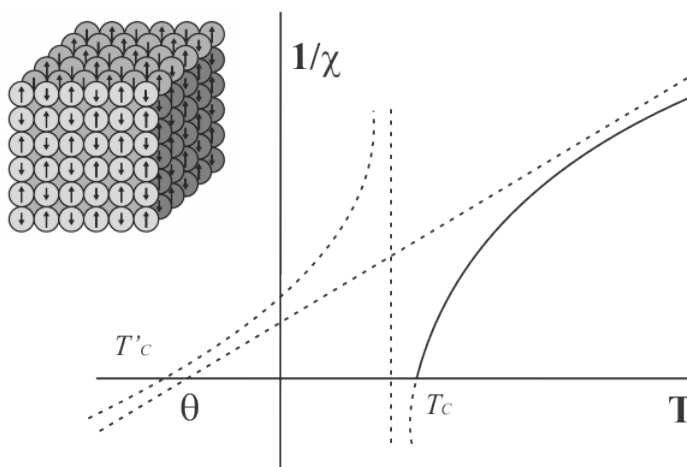


Figura 9 – Ordenamento e χ^{-1} versus T para materiais Ferrimagnéticos. A susceptibilidade experimental observada corresponde ao segmento sólido da hipérbole.

casos anteriores, cátions com valência de um, quatro, e possivelmente seis podem ser apresentados em rede [14].

Nós espinélio normais, os íons Oxigênio, os quais são grandes comparados aos cátions, formam essencialmente uma rede cúbica de fase centrada. A célula unitária cúbica menor consiste de oito moléculas de PQ_2O_4 , a qual tem 32 íons de oxigênio. Os cátions ocupam posições intersticiais, das quais são de dois tipos diferentes. Em uma, o íon magnético sendo circundado por seis íons de oxigênio localizados nos cantos de um tetraedro. Tal disposição é chamada de tetraédrica, ou sítio A. Na outra o íon magnético é circundado por seis íons de oxigênio localizados nos vértices de um octaedro, este é chamado de octaédrico, ou sítio B. Não é todo o espaço da célula que é ocupado, nesta também existe certas propriedades de simetria. Oito sítios A e 16 sítios B são ocupados pela célula unitária. Sítios Tetraédricos e Octaédricos são indicados no diagrama de uma célula unitária de uma rede espinel mostrada na Figura 10.

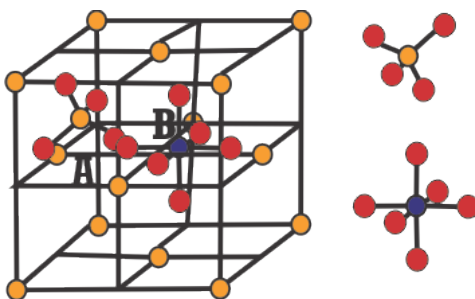


Figura 10 – Célula unitária de uma rede Espinélio. As esferas amarelas representam os íons de oxigênio, as esferas vermelhas representam os íons no sítio tetraédrico (A) e as esferas azuis representam os íons no sítio octaédrico (B).

Se oito íons divalentes (P) ocupam o sítio A e 16 íons trivalentes (Q) ocupam o sítio B, esta estrutura é chamada de espinélio normal. Se, por outro lado, os sítios B são metade ocupada por íons divalentes e metade por íons trivalentes, geralmente distribuídos ao acaso, e os sítios A por íons trivalentes, a estrutura é chamada de espinel inversa. Quase todos os espinelios simples que são ferrimagnéticos tem o arranjo inverso. Estruturas parcialmente invertida também são possíveis.

Assim a maioria da cromitas, contém duas sub-redes não equivalentes por causa dos dois tipos diferentes de sítios cristalográficos. Estes compostos espinélios em sua maioria contêm mais de um tipo de íon magnético, e pode-se esperar que em suas curvas de χ^{-1} versus T observe-se uma boa precisão ao serem adequadas por meio de curvas tipo hipérbole (Fig. 9). Como exemplo, os dados obtidos por Gurgel et. al. [15], no Espinélio CuCr_2O_4 são mostrados na Figura 11.

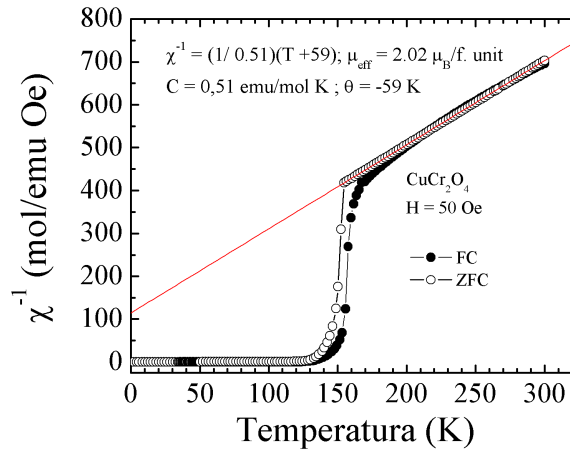


Figura 11 – Dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para CuCr_2O_4 . A linha sólida representa o ajuste com a lei de Curie – Weiss [15]

3.2 Vidro de Spin

Vidros de Spin podem ser definidos como um tipo de magnetismo em que os momentos magnéticos "congelam" abaixo de certa temperatura T_f , apontando em direções aleatórias [16]. Nos vidros de spin há conflitos entre momentos magnéticos vizinhos. Nestas substâncias existem uma correlação de curto alcance entre os momentos, com regiões de magnetização resultante não nula. O comportamento magnético esquemático de um vidro de spin é dado na Figura 12. Os vidros de spin são formados quando existe um conflito nas interações entre seus momentos magnéticos constituintes, combinados com a frustração, que significa que há uma impossibilidade de satisfazer um

tipo de acoplamento "exigido" por cada vizinho, por esse fato não apresentam interações de longo alcance como ferromagnético (*FM*) e antiferromagnético (*AFM*) [17]. O comportamento vidro de

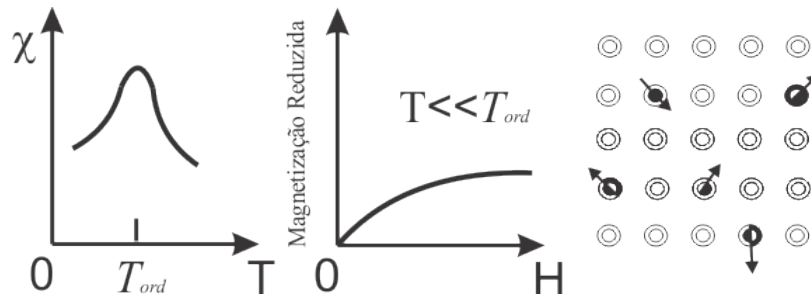


Figura 12 – Variação da susceptibilidade χ em relação à temperatura de um vidro de spin, exibindo a cúspide característica, e dependência da magnetização reduzida com o campo magnético H . Representação esquemática e exemplos de materiais que apresentam vidros de spin. Os vidros de spin se ordenam na forma de conjunto de spin aleatórios a baixas temperaturas.

spin pode ser identificado experimentalmente por diversas características tais como: abaixo da temperatura de congelamento (T_f), as medidas de magnetização e susceptibilidade *DC* (χ_{DC}) feitas no modo resfriamento a campo zero (*ZFC*) apresentam menores intensidades medidas com relação às mesmas medidas no modo resfriamento com campo aplicado (*FC*), sendo que T_f se apresenta exatamente onde observamos esta diferença [18, 19]. Já a susceptibilidade *AC* (χ_{AC}) submetida à baixa frequência e campo exibe um pico agudo em T_C , que vai se arredondando com o aumento do campo [20], podem ser observados estes fatos na figura. Outra característica peculiar observada é que a susceptibilidade *DC* (χ_{DC}) começa a se desviar da Lei de Curie-Weiss na fase paramagnética em temperatura acima de T_f , já abaixo desta temperatura crítica, são observados efeitos de histerese e remanência magnética que decaem lentamente com o tempo.

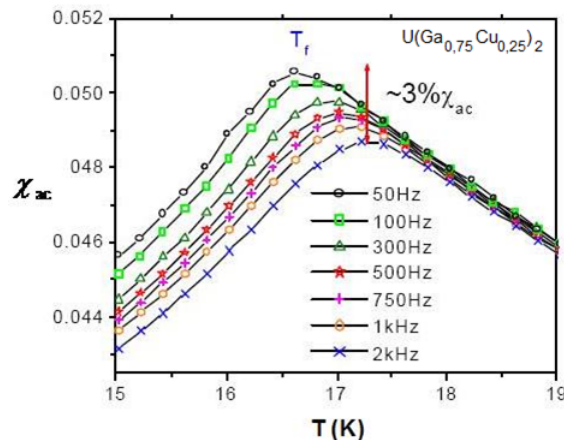


Figura 13 – χ_{ac} vs. T , (campo de excitação $10^{-3}T$. Fonte: [20]

3.3 Frustração

Interações Ferromagnéticas são satisfeitas pelo alinhamento paralelo dos momentos atômicos. Interações Antiferromagnéticas podem não ser tão facilmente satisfeitas. Em estruturas com ligações em quantidade ímpar, é impossível satisfazer-se todas as interações antiferromagnéticas simultaneamente. Uma consequência disto é um $T_N \ll |\theta_{CW}|$. Assim, é comum definir-se como parâmetro de frustração a razão entre a θ e a T_N (ou T_C) do material[21]. Exemplos de redes cristalinas onde a interação entre os primeiros vizinhos são naturalmente frustradas inclui a triangular, Kagomé, *fcc* e redes tetraédricas. Os sítios 16d da estrutura espinélio formam uma rede tetraédrica; cada tetraedro possui quatro faces triangulares. Estas redes cristalinas são ilustradas na Figura 13.

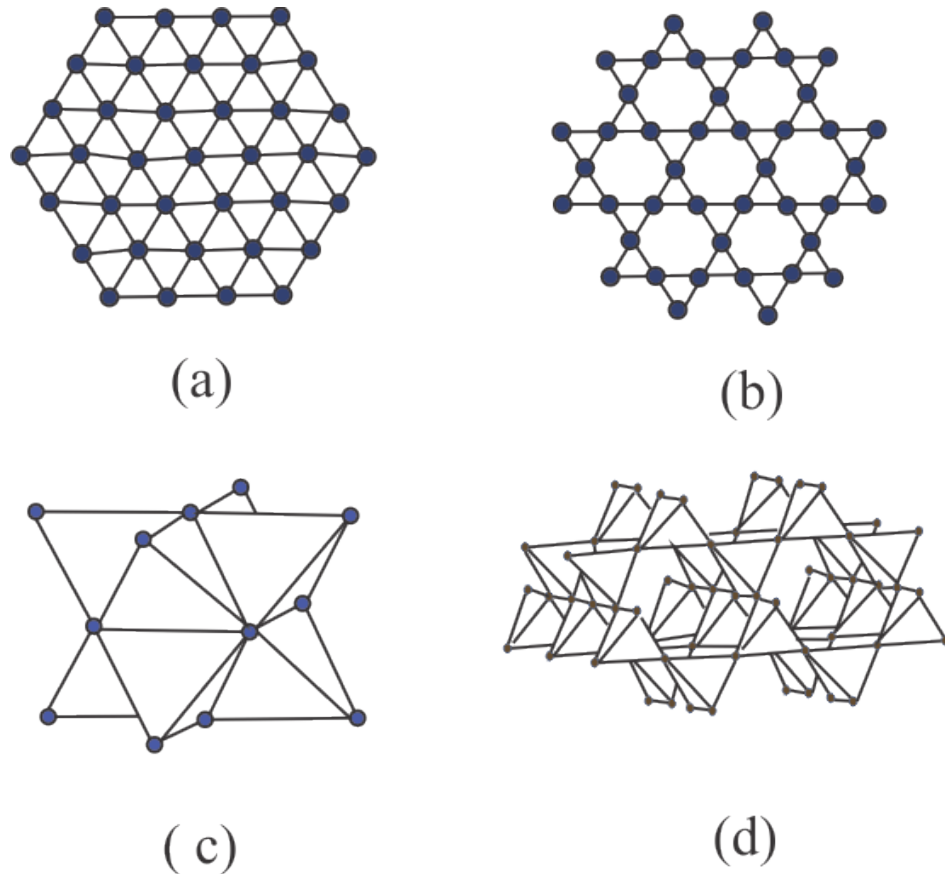


Figura 14 – Redes Geometricamente frustradas: (a) triangular de linhas compartilhadas; (b) triangular de cones compartilhados (Kagomé); (c) (cúbica de faces centradas) tetraédros de linhas compartilhados; (d) tetraédros de cantos compartilhados (Pirocloro).

3.4 Função distribuição *log-normal*

Um sistema de nanopartículas real é constituído de uma distribuição de tamanhos de partículas que, em geral, é bem descrito por uma distribuição do tipo *log-normal*. Portanto, os histogramas obtidos a partir de dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são bem ajustados por uma função desse tipo. As propriedades magnéticas dessas nanopartículas são influenciadas por essas distribuições de tamanhos. Uma função distribuição do tipo *log-normal* é definida por

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x \sigma_x}} \exp\left(-\frac{\ln^2(x/x_0)}{2\sigma_x^2}\right) \quad (3.29)$$

onde x_0 é o valor mediano de x e σ_x a largura de distribuição. A Figura 14 abaixo mostra uma curva do tipo *log-normal* com a indicação de seus principais parâmetros, sendo estes:

$$\text{valor típico ou moda} : x_{max} = x_0 e^{-\sigma_x^2} \quad (3.30)$$

$$\text{Valor mediano: } x_0 \quad (3.31)$$

$$\text{Valor médio: } \langle x \rangle = x_0 e^{\frac{-\sigma_x^2}{2}} \quad (3.32)$$

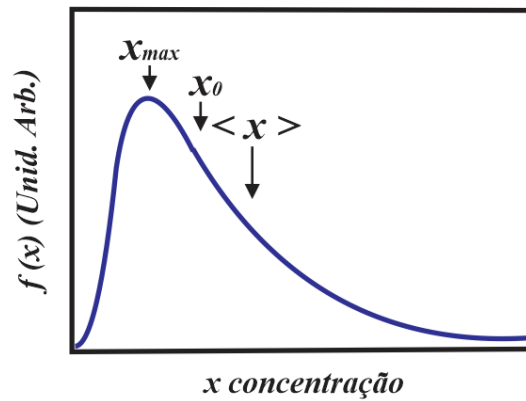


Figura 15 – Função distribuição *log-normal* de x .

A distribuição *log-normal* é caracterizada por uma curva assimétrica e sua forma é dependente de σ_x . Quando σ_x aproxima-se de zero, a distribuição *log-normal* se assemelha a uma curva de

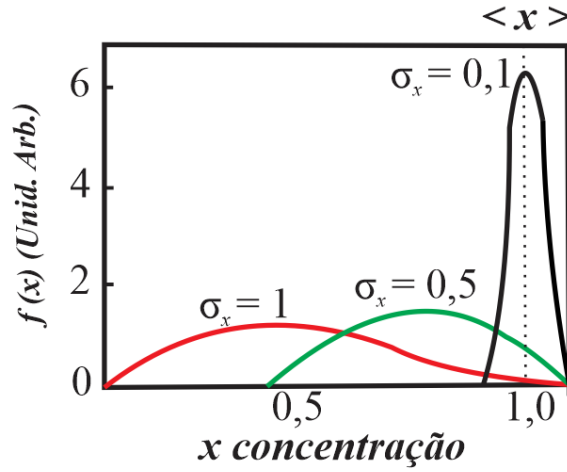


Figura 16 – Efeitos da largura de distribuição σ_x nas curvas do tipo *log-normal*.

distribuição normal (gaussiana). Como exemplo, a Figura 15 mostra três curvas de distribuição *log-normal*, onde os valores médios $\langle x \rangle$ são iguais e σ_x são diferentes. Devido à assimetria da curva de distribuição *log-normal*, a transformação entre variáveis não ocorre de modo direto.

3.5 O efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (*EMC*) foi observado e reportado pela primeira vez por E. Warburg [22] em 1881. O *EMC* é intrínseco aos materiais magnéticos e se manifesta pela variação de temperatura de um material quando ocorre uma variação do campo magnético aplicado ao mesmo. O termo "efeito magnetocalórico" tem sido usado há algumas décadas [23,24], mas ganhou grande notoriedade a partir de 1997, com o trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [25], no qual reportaram o efeito magnetocalórico gigante (*EMCG*) no composto metálico $Gd_5Ge_2Si_2$ ao redor da temperatura ambiente.

Para ilustrar melhor o *EMC*, será utilizado o gráfico esquemática (Figura 17), na qual está representado a entropia (S) em função da temperatura (T), baseado de um dos trabalhos de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [26]. A entropia $S(T, H)$, a pressão constante, é expressa nessa referência como:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_{Lat}(T) + S_{El}(T) \quad (3.33)$$

sendo H o campo magnético aplicado, S_M a entropia magnética, S_{Lat} a entropia da rede de átomos e S_{El} a entropia eletrônica. Em primeira aproximação podemos impor que S_{Lat} e S_{El} não dependem

do campo magnético. Portanto se subtrairmos o valor da entropia total em um campo aplicado (H_1) da entropia em campo nulo (H_0), ambas na mesma temperatura, teremos:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} = S(T, H_1) - S(T, H_0) = S_M(T, H_1) - S_M(T, H_0) = \Delta S_M(T)_{\Delta H} \quad (3.34)$$

A variação isotérmica da entropia magnética ΔS_M é um dos parâmetros importantes que quantifica o efeito magnetocalórico (caminho $1 \Rightarrow 2$). Nesse processo temos a condição inicial com $S = S_0$ e $T = T_0$, e ao se aplicar um campo ($H_1 \geq H_0$) em um processo isotérmico, há uma diminuição da entropia do sistema. Outro parâmetro importante do EMC é a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} , também representada na Figura 17 (caminho $1 \Rightarrow 3$). Nesse caso, a aplicação do campo magnético leva a uma variação na temperatura, $T_0 \Rightarrow T_1$, e a entropia é mantida constante. Na próxima Seção (3.5.1), serão apresentadas as expressões matemáticas para o cálculo desses parâmetros, obtidas a partir de equações termodinâmicas clássicas.

Mas, qual é a importância do efeito magnetocalórico? Quais informações obtemos de ΔS_M e ΔT_{ad} ? Começaremos respondendo à segunda pergunta. Pela segunda lei da termodinâmica, a variação isotérmica da entropia total (ΔS_T) está diretamente relacionada com a quantidade de calor entrando ou saindo do sistema analisado. Como em temperatura constante $\Delta S_T = \Delta S_M$, ΔS_M está do mesmo modo relacionada com essa troca de calor. Assim, quanto maior o valor de ΔS_M , maior será o calor trocado entre o material magnetocalórico e sua vizinhança. O parâmetro ΔT_{ad} nos informa a variação de temperatura que ocorre num processo a entropia constante (adiabático), partindo, por exemplo, de um estado com entropia S_0 , temperatura T_0 e campo H_0 e terminando em outro estado com a mesma entropia S_0 e temperatura e campos diferentes (T_1 e H_1), como está representado na Figura 17.

Se pegarmos um ciclo termodinâmico, como o que está representado na Figura 18 teremos um ciclo de refrigeração, que, por se utilizar de materiais e campos magnéticos, trata-se de um ciclo de refrigeração magnética. O processo de resfriamento magnético começa no estado A, quando o material é colocado a uma certa temperatura inicial (T_1), por exemplo, 1 K (-272°C), o que pode ser feito através do contato térmico com hélio líquido. Em seguida é aplicado um campo magnético para diminuir a entropia do material, que evolui para o estado B. Isso é feito mantendo a temperatura do material constante (processo isotérmico). No exemplo ($T_1 = 1$ K), o material permanece em contato com o hélio líquido. Sem esse contato, a temperatura do material aumentaria como acontece quando o gás é comprimido, em refrigeradores convencionais. Ao atingir o estado

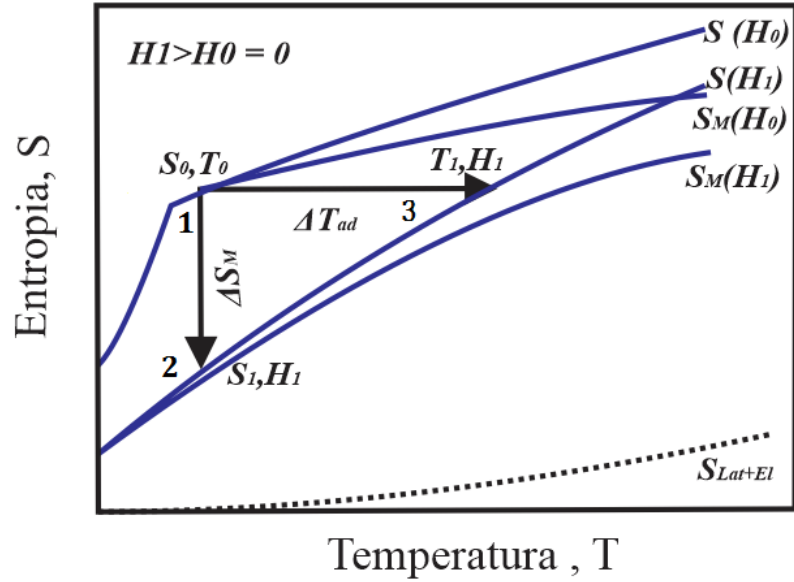


Figura 17 – Diagrama entropia-temperatura ($S - T$), que ilustra a existência do efeito magnetocalórico, representado aqui por seus dois parâmetros ΔS_M e ΔT_{ad} . S_{Lat+El} é a soma das entropias da rede e eletrônica. Fonte: adaptado de, [26]

B , isola-se termicamente o material (eliminando-se o contato) e retira-se o campo magnético. Isso provoca uma redução na temperatura, sem troca de calor com o exterior (processo adiabático), pois o material está isolado termicamente. Sem qualquer variação na entropia, o sistema passa do estado B para o estado C e atinge uma temperatura final (T_2) menor do que a inicial (T_1).

3.5.1 Descrição termodinâmica do Efeito Magnetocalórico

Dos parâmetros que quantificam o *EMC*, somente ΔT_{ad} pode ser obtido diretamente; ou seja, pode-se realizar um experimento, no qual consegue-se medir a variação de temperatura que um certo material magnetocalórico experimenta quando esse sofre um processo adiabático. O ΔT_{ad} pode também ser obtido indiretamente com o auxílio de medidas calorimétricas e o ΔS_T pode ser obtido indiretamente tanto por medidas magnéticas (método usado neste trabalho) quanto por medidas calorimétricas.

Para determinar estes parâmetros indiretamente será necessário o uso de algumas relações termodinâmicas já bem estabelecidas [27].

Duas grandezas termodinâmicas importantes são a energia livre de Helmholtz (F) e a energia

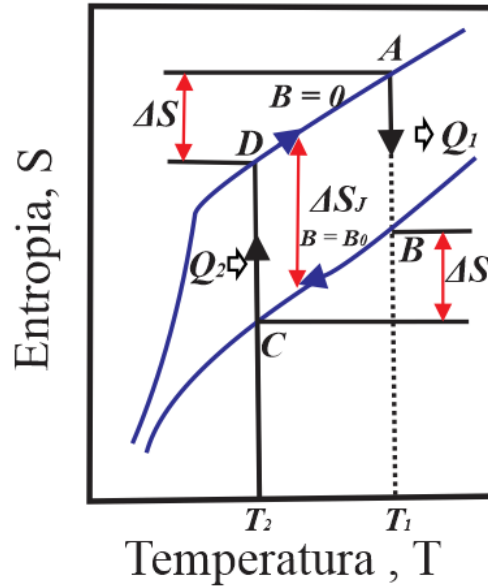


Figura 18 – Curvas de entropia em função da temperatura para campo magnético nulo (nesta figura, representado por $B = 0$) e campo aplicado B_0 . Os processos isotérmicos AB e CD juntamente com os processos “isocampos” BC e DA formam o ciclo de Ericsson magnético. ΔS_J é a entropia magnética ΔS_M .

livre de Gibbs (G). Elas são dadas por:

$$F = U - TS \quad (3.35)$$

$$G = U - TS + PV \quad (3.36)$$

sendo U a energia interna do sistema estudado, S a entropia total, P a pressão externa aplicada, V o volume e T a temperatura absoluta (em Kelvin). A energia livre de Helmholtz é usada para sistemas a volume constante e a energia livre de Gibbs para sistemas à pressão constante (caso das medidas realizadas neste trabalho). Fazendo $dU = TdS - SdT - MdH$, sendo M a magnetização e H o campo magnético, o diferencial total da energia livre de Gibbs é dado por:

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (3.37)$$

Para a energia livre de Gibbs os parâmetros internos S , M e V , conjugados às variáveis externas P , T e H , podem ser determinados pelas seguintes equações de estado:

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (3.38)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} \quad (3.39)$$

$$V(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} \quad (3.40)$$

Combinando as equações (3.38) e (3.39), obtemos uma das equações termodinâmicas de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (3.41)$$

E a partir da equação (3.41) obtemos a seguinte integral:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (3.42)$$

na qual está omitido o índice P , que representa um processo isobárico.

A variação isotérmica da entropia total, que é um dos parâmetros do efeito magnetocalórico (*EMC*), depende da temperatura e do intervalo de campo magnético aplicado em um processo isotérmico. Fica evidente também que o máximo do ΔS_T ocorre ao redor da temperatura de transição magnética, onde $\partial M / \partial T$ atinge seu valor máximo. Temos, então, a primeira relação pela qual se pode obter, de modo indireto, o parâmetro ΔS_T .

Antes de continuarmos com essa integral cabe aqui um breve comentário sobre as transições de fases, sejam elas magnéticas, estruturais ou de outra natureza. Entende-se por transição de 1° ordem uma transição de fases descontínua em qualquer grandeza que seja, por definição, a primeira derivada da energia livre de Gibbs em relação a alguma de suas variáveis (T, H, P) [28, 29]. Essas grandezas seriam, nesse caso, S, M e V , equações (3.38) a (3.40). No caso de uma transição de 2° ordem, a transição de fases é descontínua em alguma grandeza que é segunda derivada da energia livre de Gibbs.

A validade da equação (3.42) foi discutida na literatura [30, 31] para o caso de compostos com transição magnética de primeira ordem. A. Giguère e colaboradores [30] sugeriram que a equação (3.42) fosse usada somente para transições de 2ª ordem e propuseram o uso da equação magnética de Clausius-Clapeyron, para o caso de 1° ordem:

$$\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S_T}{\Delta_M} \quad (3.43)$$

Aqui ΔS_T e Δ_M são obtidos exatamente na temperatura de transição. Já K. A. Gschneidner e colaboradores [31] não concordaram, afirmando que a equação (3.42) é geralmente válida para

transições de 1° ordem, visto que, experimentalmente, não é observada transição descontínua de fato.

A equação numérica usada nesta tese foi do trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner [26] onde os autores usaram uma regra trapezoidal para resolver a integral na equação (3.42), ou seja:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{K=2} \delta M_k \delta H_k + \delta M_N \delta H_N \right) \quad (3.44)$$

Esta equação é aplicada a dados experimentais de magnetização em função do campo magnético, podendo ser usada mesmo para transições descontínuas, sem problemas com divergências. Na equação (3.44), δT é o intervalo de temperatura entre isotermas, δM é a diferença de magnetização entre duas isotermas para o mesmo campo magnético aplicado e δH é o intervalo de campo magnético entre dois pontos medidos. Outra equação numérica usada na literatura [32] é apresentada a seguir na forma:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \sum_i \frac{M_i(T'_i, H_i) - M_i(T_i, H_i)}{T'_i - T_i} \Delta H_i \quad (3.45)$$

aqui $T = (T'_i - T_i)/2$ e ΔH_i é o intervalo de campo magnético aplicado.

Como foi mencionado anteriormente, o parâmetro ΔS_T pode também ser obtido de modo indireto através de medidas de calorimetria. Para ilustrar esse fato, vamos novamente recorrer à termodinâmica clássica. A diferencial da entropia é dada pela seguinte relação [24, 26]

$$dS(T)_{H,P} = \frac{C(T)_{H,P}}{T} dT \quad (3.46)$$

aqui $C(T)_{H,P}$ é o calor específico a campo e pressão constante, $S(T)_{H,P}$ é a entropia nas mesmas condições e T é a temperatura absoluta. Integrando os dois lados dessa equação:

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S(0)_H \quad (3.47)$$

aqui $S(0)_H$ é a entropia a temperatura de zero Kelvin, para um campo aplicado H . O índice P está omitido para simplificar a escrita. Para $H = 0$, a entropia total é dada do mesmo modo:

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{H=0}}{T} dT + S(0)_{H=0} \quad (3.48)$$

ΔS_T é calculado pela diferença entre as equações (3.47) e (3.48). E como $S(0)_H = S(0)_{H=0}$ [26],

ΔS_T é escrito na forma:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = S(T)_H - S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_H - C(T)_{H=0}}{T} dT \quad (3.49)$$

Ou então na forma numérica:

$$\begin{aligned} \Delta S_T(T_n)_{\Delta H} &= S(T_n)_H - S(T_n)_{H=0} = \frac{1}{2} \{ C(T_1)_H - C(T_1)_{H=0} + (T_{i+1} - T_i)x \\ &\quad \dots x \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_H - \left(\frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_{H=0} \right] \} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Sendo que n é o número de dados obtidos entre T_i e T_n . A partir dessas equações, podemos ver que, tendo os dados de calor específico do material em função da temperatura, para dois campos magnéticos H_1 e H_2 , pode-se obter facilmente ΔS_T , sendo $\Delta H = H_2 - H_1$. Porém, pelo mesmo motivo (natureza da transição de fase) que não se utiliza diretamente a equação (3.42) no cálculo do ΔS_T , não se utiliza também a equação (3.49) para o mesmo objetivo, mas sim a equação (3.50) [26].

Temos, então, duas relações que permitem calcular a variação isotérmica da entropia (ΔS_T), tanto a partir de dados de magnetização em função do campo magnético aplicado [equação (3.44)], quanto a partir de dados de calor específico em função da temperatura [equação (3.50)].

Para calcular ΔT_{ad} indiretamente, várias referências [33–35] citam a seguinte relação como ferramenta para tal cálculo:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH \quad (3.51)$$

Entretanto, essa não é uma equação prática mesmo usando uma forma numérica, pois seriam necessárias, além das medidas de magnetização, medidas de calor específico em função da temperatura para vários campos magnéticos diferentes. Um terceiro parâmetro utilizado para analisar comparativamente materiais magnetocalóricos é a capacidade de refrigeração (q) que é dado por [31, 35, 36]:

$$q(\Delta T)_{\Delta H} = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T)_{\Delta H} dT \quad (3.52)$$

Aqui $\Delta S_T(T)_{\Delta H}$ é a variação isotérmica da entropia supracitada, T_1 é a temperatura da fonte fria do ciclo de refrigeração de interesse, T_2 é a temperatura da fonte quente e $\Delta T = T_2 - T_1$. De fato, q é a área sob a curva de ΔS_T x T e quantifica o máximo de calor que pode ser transferido da fonte fria (T_1) para a fonte quente (T_2) em um ciclo. Para se comparar materiais diferentes, deve-se, de preferência, calcular q em um mesmo ΔH [27, 36].

CAPÍTULO 4

Estado da Arte

O sistema $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ é particularmente atrativo por causa da existência de competição entre interações antiferromagnéticas $Cr-Cr$, $Mn-Cr$ e $Mn-Mn$ [37]. Os dois espinélios normais $MnCr_2O_4$ e $ZnCr_2O_4$ apresentam as seguintes características segundo a literatura : $MnCr_2O_4$ é um Espinélio cúbico, onde os íons magnéticos Mn^{2+} ($3d^5$, t_2^3g , e^2g) ocupam os sítios tetraedrais A e os íons magnéticos Cr^{3+} ($3d^3$, t_2^3g , e^2g) ocupam os sítios de coordenadas octaédricos B. O arranjo espacial dos sítios B (estrutura magnética pirocloro) leva a um grau muito elevado de frustração magnética quando a interação de primeiros vizinhos é antiferromagnética (*AFM*). Esta frustração magnética é a origem do baixo T_C e a diferença no ordenamento magnético, apesar da forte energia de troca direta observada ($\theta_{CW}/T_C \geq 10$). A amostra $MnCr_2O_4$, além do ordenamento ferrimagnético em T_C , possui também uma ordem espiral de curto-alcance em baixas temperaturas, $T_F = 14-18$ K [38]. Por outro lado, o $ZnCr_2O_4$ apresenta uma temperatura de Curie-Weiss muito alta $\theta_{CW} \approx -400$ K, sendo assim o seu parâmetro de frustração $f = \theta_{CW}/T_N \approx 30$, o que representa um sinal de forte frustração magnética, e uma transição de primeira ordem *AFM* em $T_N \approx 12$ K, acompanhada por uma ligeira distorção cristalina tetragonal ($\Delta a/a \approx 10^{-3}$) [39]. A transição de fase estrutural, de tetragonal para cúbica, pode ser bem interpretada em termos do efeito Jahn-Teller de Spin [8, 40].

Foi proposto por Wickham e Goodenough [41] que a interação (antiferromagnética) direta entre os cátions dos sítios B são responsáveis pela estrutura ferromagnética não-colinear na maioria das cromitas de $MnCr_2O_4$. De fato, os principais fenômenos observado recentemente podem ser descritos em termos das interações diretas cátion-cátion dos sítios B, como em $ZnCr_2O_4$ [8]. Ex-

perimentos com difração de Nêutrons confirmaram a estrutura de spin anti-colinear entre os sítios B no momento das cromitas por Cr^{3+} [42], incluindo MnCr_2O_4 [43]. Estes experimentos mostram que a magnetização no MnCr_2O_4 próximo de 18 K apresenta um comportamento interessante, sendo bem semelhante a transições magnéticas reentrantes [44], originalmente ocorrente do fato da disposição da estrutura de spin anti-colinear em MnCr_2O_4 .

A introdução de Cu^{2+} ou Ni^{2+} em um sítio tetraédrico de uma cromita cúbica ($[\text{A}^{2+}]\text{Cr}_2\text{O}_4$) leva a uma forte distorção local no tetraedro o que causa uma distorção macroscópica com dependência na temperatura da estrutura. Assim o sistema é fortemente influenciado pelo efeito Jahn-Teller que da origem a redução de simetria da cúbica para tetragonal da estrutura espinélio [45]. Foi reportado também um aumento na expansão térmica anisotrópica, a qual pode ser decorrente da oposição de comportamento do Cu^{2+} ou Ni^{2+} . A cromita de Níquel (NiCr_2O_4) e cromita de Cobre (CuCr_2O_4) cristalizam-se, como numerosos outros compostos de estrutura Espinélio. Em altas temperaturas estes dois compostos possuem fase com simetria cúbica (grupo espacial $Fd3m$ [46]), enquanto que em temperatura ambiente estão na fase tetragonal (grupo espacial $I41/amd$ [47]).

O ferrimagnetismo anti-colinear que não é descrito pelo modelo de Néel é observado em ambos CuCr_2O_4 e NiCr_2O_4 . A amostra CuCr_2O_4 é cúbica acima de 873 K [48], com Cu^{2+} ocupando os sítios tetraedrais e Cr^{3+} populacionando os sítios octaédricos. Distorções do CuO_4 no tetraedro estão relacionadas com a degenerescência do nível t_2 , logo estas distorções são coerentes, com a diminuição de simetria de cúbica para tetragonal $I41/amd$ no CuCr_2O_4 [49]. Estudos à partir de difração de nêutrons no CuCr_2O_4 sugerem uma estrutura magnética compreendida por duas subredes Cr^{3+} inclinadas com um momento líquido, a subrede do Cu^{2+} possuindo pares de spins dispostos antiferromagneticamente para o momento líquido das subredes de Cr^{3+} . Estudos magnéticos do CuCr_2O_4 mostram que este é ferrimagnético em 135 K [47]. O momento magnético do CuCr_2O_4 nesta estrutura é $0.5 \mu_B$ por fórmula unitária.

Tomiyasu e Kagomiya descrevem uma estrutura magnética contendo uma componente ferrimagnética e uma componente antiferromagnética no NiCr_2O_4 [50]. Estes autores usaram medidas de difração de nêutrons para mostrar que em $T_S = 31$ K há componentes de ordem antiferromagnética, enquanto a componentes de ordem ferrimagnética em $T_C = 74$ K. Um momento de magnetização de saturação de $0.3 \mu_B$ por fórmula unitária é bem relatada para NiCr_2O_4 [50]. Por outro lado, NiCr_2O_4 com uma estrutura Espinélio mostra uma transição estrutural da simetria cúbica para tetragonal em 310 K devido a efeitos Jahn-Teller no íon Ni^{2+} no sítio tetraedral. Outra

transição estrutural foi estabelecida em 65 K [51], a qual é ligeiramente diferente da temperatura de transição magnética. Baseado no descrito acima, há um grande interesse científico em descobrir o mecanismo básico envolvido na correlação entre propriedades estruturais e magnéticas que ainda não foram muito bem investigados até hoje.

CAPÍTULO 5

Metodologia

Para se atingir os objetivos do trabalho foi proposta uma metodologia que consiste na síntese dos sistemas $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ e $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1,0$), de tal forma que fosse possível controlar o crescimento dessas partículas aplicando algumas condições de síntese. Esses materiais foram caracterizados por uma série de técnicas que forneceram informações estruturais e propriedades magnéticas.

Síntese de amostras

Foi utilizado durante a síntese nitratos comerciais com uma boa pureza, cujas especificações são as seguintes: Nitrato de Cromo - $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (97%, SD Vetec Brasil), Nitrato de Cobre - $Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (98%, SD Vetec Brasil), Nitrato de Níquel - $Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (99%, SD Vetec Brasil), Nitrato de Zinco - $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%, SD Vetec Brasil), Nitrato de Manganês - $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$ (99%, SD Vetec Brasil) e NaOH (99.99%, SD Vetec Brasil).

Experimental

Fazendo a solução de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $X(NO_3)_2 \cdot YH_2O$ (solução A), onde X representa o elemento principal da cromita objetivada ($X = Zn, Cu, Mn$ e Ni), foi preparada em 20 ml de água destilada. Subsequentemente põe-se o béquer no agitador magnético por um tempo de aproximadamente 10 minutos. No segundo béquer coloca-se 0,800g de Hidróxido de Sódio (NaOH) com 20 ml de água destilada, em seguida colocamos a solução sobre agitação magnética de forma semelhante

a decrita para o primeiro béquer. Com o auxílio de uma pipeta, a solução contendo Hidróxido de Sódio foi inserida no primeiro béquer em passos de 1ml, sempre mantendo as soluções em constante agitação magnética e em temperatura ambiente. A cada 1ml adicionado aguardou-se três minutos, para homogeneização da solução, em seguida o pH foi aferido com um auxílio de uma fita phmétrica é anotada em uma tabela. Após atingir o pH em questão, no nosso caso 13, a solução com o precipitado é levada a um processo de centrifugação. A solução é distribuída em tubos na centrífuga com 4.000 revoluções por minutos (r.p.m) por 90 segundos. Retiramos os tubos, e em seguida nos desfazemos do líquido sobrenadante, esse processo foi repetido de três a cinco vezes com o objetivo de remover por completo os íons indesejados, restando apenas o precipitado. Após a lavagem, o precipitado foi aquecido a 60°C em estufa por 48 horas, para remover o excesso de água e em seguida submetido a tratamento térmico. Em nosso caso o precursor foi submetido a diferentes valores de temperatura (400°C , 600°C , 800°C , 1000°C e 1300°C), e tempo, o qual diversificou de 4h à 24 h, para tentarmos um controle do tamanho das partículas desejadas, assim como, para obtermos fase única do precursor. A Figura 19 mostra o fluxograma utilizado no processo de síntese das amostras de XCr_2O_4 ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ e Mn).

Caracterização morfológica e estrutural

Espectrometria de Fluorescência de Raios X - O equipamento utilizado nesta etapa do trabalho foi um EDX 7000 da Shimadzu do Laboratório de Análise Magnética e Óptica (Lamop) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). A espectrometria de energia de raios X é baseado por um radioisótopo, neste caso, o amerício (Am^{241}).

A partir desta técnica pode-se fazer uma análise semi-quantitativa dos elementos (Mn, Cu, Zn, Ni e Cr) nos nanocompósitos. Para isso, é colhido o espectro de cada elemento a partir de 50 mg do nanocompósito o qual é comparado com o espectro de uma amostra padrão. A sensibilidade da técnica depende do tempo de contagem que este trabalho foi de 1600 segundos.

Microscopia eletrônica de varredura - As imagens foram obtidas utilizando dois microscópios da Jeol, modelos SEM-FEG (JEOL 6330), de alta resolução que operando com tensão de até 10,0 kV e possui resolução de 1,5 nm, e outro do modelo SEM-JSM-7500F operando com tensão da até 5,0 kV e possui resolução de 1,0 nm. O primeiro pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas - SP e o

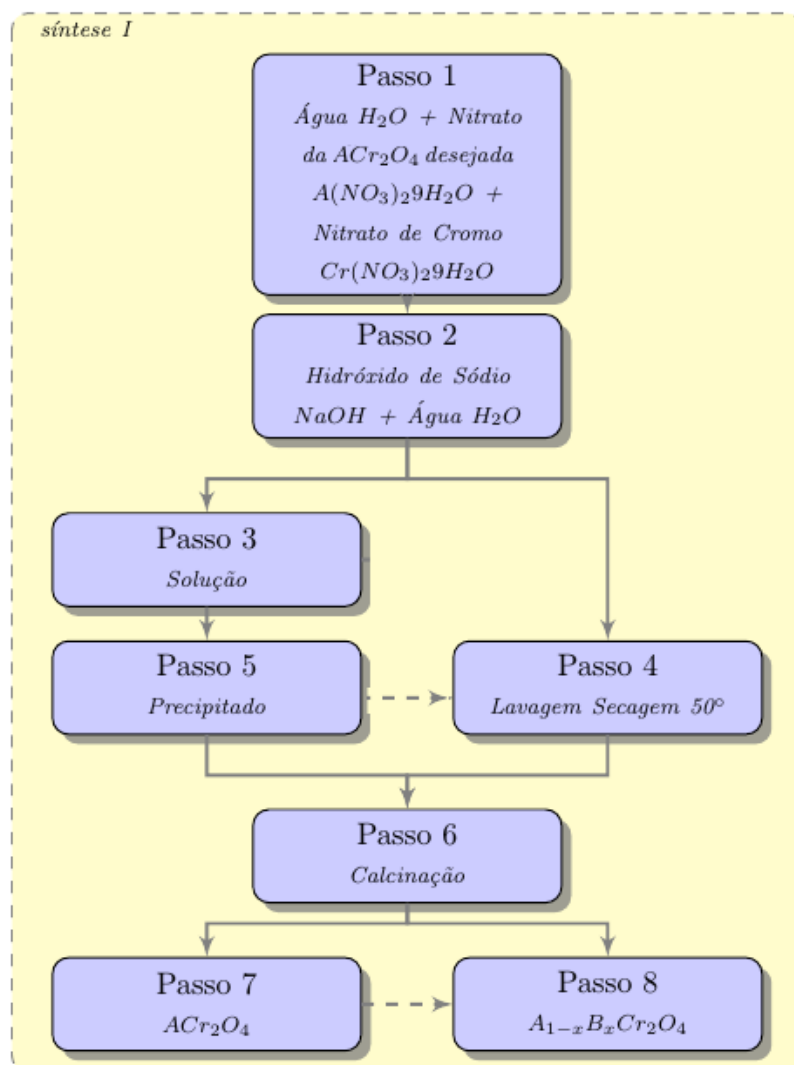


Figura 19 – Esquema do processo de síntese.

segundo ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia - CMNano da Universidade Federal de Sergipe - UFS. As imagens foram analisadas com o auxílio do programa *Image-Pro Plus*, Versão 6.0 para Windows.

Difração de raios X – Os diagramas de difração de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX100, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, utilizando tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com a radiação $\text{CuK}\alpha$. Essas medidas foram realizadas no intervalo angular de $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com o passo angular de $0,02^\circ$ e passo de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Diversas informações estruturais foram determinados através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, com uma interface *DBWSTools2.3*.

Caracterização magnética

As curvas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro PPMS (*Physical Property measurement system Quantum Design* PPMS-9T.), pertencente à Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), da companhia Quantum Design. Essas curvas foram obtidas no modo *DC* e *AC* e como função da temperatura T e do campo magnético aplicado H . As curvas e os parâmetros obtidos de medidas de magnetização foram analisadas e ajustadas.

Medidas de magnetização *DC* como função da temperatura $M(T)$ – Essas medidas foram realizadas nos processos zero field cooling *ZFC* e field cooling *FC*. O primeiro consiste em resfriar a amostra a partir de uma temperatura onde as amostras se encontram no regime paramagnético, em que todas as partículas estão no estado desordenado, até uma temperatura baixa e na ausência do campo magnético. Em seguida, aplica-se um campo magnético H e mede-se a magnetização do material durante o processo de aquecimento. O segundo processo, *FC*, consiste em medir a magnetização da amostra durante o aquecimento, porém o resfriamento do material, foi realizado mantendo-se o mesmo campo magnético aplicado. Nessas medidas, variou-se a temperatura de 300 a 2K e o campo magnético de 0 a 3 kOe.

Como resultado do processo de medida, obtivemos o momento magnético ou em função da temperatura ou do campo magnético. O momento magnético foi medido em *emu*, a temperatura em *Kelvin* e o campo magnético em *Oe*.

Para obter as curvas de susceptibilidade, o momento magnético foi dividido pela massa e este resultado multiplicado pelo peso molecular da amostra, de forma a obtermos o resultado em *emu/mol*. Como a susceptibilidade é a resposta da amostra ao campo magnético, este resultado foi dividido pelo valor do campo aplicado, resultando a susceptibilidade em *emu/mol.Oe*.

Ciclos de histerese - As medidas de magnetização dc como função do campo magnético aplicado $M(H)$ foram realizadas em diferentes temperaturas, incluindo a região em que as cromitas se encontravam em seu estado ordenado ($T \leq T_C$ ou T_N) e a região no regime paramagnético ($T \geq T_C$ ou T_N). Nessas medidas, a amostra foi resfriada no processo *ZFC* até uma dada temperatura. A seguir, a magnetização da amostra foi medida sob vários campos magnéticos aplicados. Estes foram variados de forma decrescente, a partir de + 70 até - 70 kOe, e crescente, de - 70 até + 70 kOe, respectivamente. Os ciclos de histereses foram medidos após as medidas de magnetização versus temperatura das amostras no processo *FC* com o objetivo de verificar e caracterizar o com-

portamento magnético por este tipo de medida. As amostras foram resfriadas desde 300 a 5 K sem presença de campo magnético aplicado.

Para a construção das curvas de histerese magnética, o resultado do momento magnético foi expresso em unidades de magneton de Bohr, μ_B . Para isto, a magnetização dada por emu/mol foi dividida pelo número de Avogadro vezes o magnéton de Bohr.

Susceptibilidade magnética AC χ_{AC} – As medidas de χ_{AC} como função da temperatura, com componentes real $\chi' (T)$ e imaginária $\chi'' (T)$, foram realizadas no processo *ZFC*, na ausência de campo magnético aplicado dc ($H = 0$) e campo excitador ac de $H_{AC} = 10$ Oe com frequências f variando de 100 a 7000 Hz.

O fluxograma da [fig.20](#) apresenta em linhas gerais toda a metodologia empregada neste trabalho.

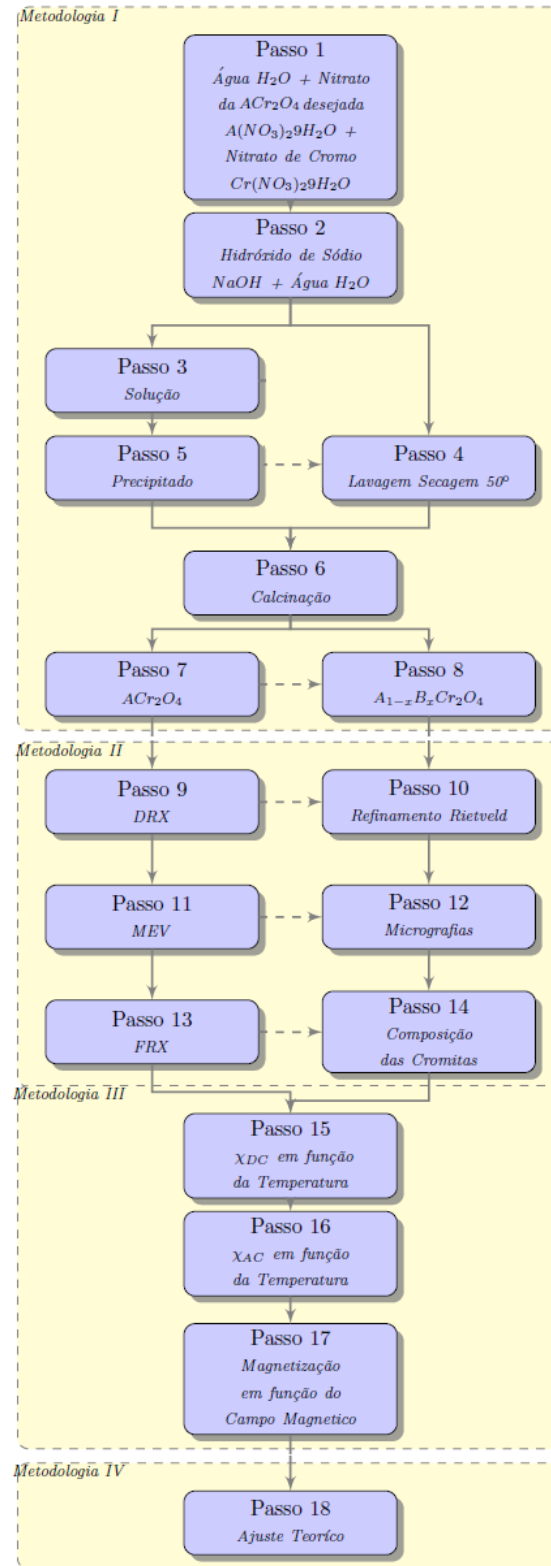


Figura 20 – Metodologia.

CAPÍTULO 6

Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados resultados obtidos para o conjunto de amostras de Cromitas espinélias estudadas neste trabalho. Nesta parte são apresentadas as caracterizações dos materiais através de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raio X (FRX) e medidas de magnetização DC/AC em função da temperatura $M(T)$ e campo magnético aplicado $M(H)$.

6.1 Caracterização estrutural das Cromitas ACr_2O_4 ($A = Mn, Zn, Cu$ e Ni)

6.1.1 Difração de raios X (DRX)

Todas as amostras foram caracterizadas por DRX com a finalidade de verificar as fases presentes e estimar o tamanho médio D dos cristalitos das cromitas.

Para determinar informações estruturais relevantes para o cálculo do tamanho das partículas utilizamos o método de Rietveld. Este método consiste em ajustar um padrão de difração de raios X a um modelo teórico estabelecido, objetivando extrair informações da estrutura cristalina e informações extensivas dos materiais. O esquema de uma reflexão de Bragg obtido em condições ideais (cristal ideal e feixe incidente paralelo e monocromático) é mostrado na Figura 21(b). Entretanto, essas reflexões são alargadas com a diminuição do tamanho dos cristalitos, como mostrado na Figura 21 (a). Assim dos difratogramas de raios X é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos

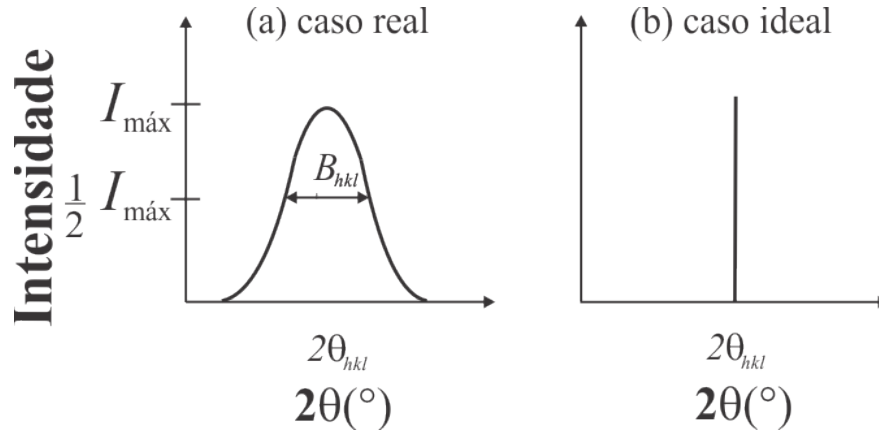


Figura 21 – Efeito de alargamento da reflexão de Bragg devido à diminuição do tamanho dos domínios cristalinos.

nos nanocompósitos estudados, utilizando da largura a meia altura (*FWHM*) do pico de difração é a utilizando-se a equação de Scherrer (Eq. 6.1)[52]

$$d = K\lambda / B \cos \theta \quad (6.1)$$

em que d representa o tamanho do grão; $K = 0,89$ é a constante de Scherrer relacionada com a forma, que consideramos aproximadamente esférica, e índices (hkl) dos cristais; λ é o comprimento de onda dos raios X ($Cu K\alpha$, 1.54056\AA); θ é o ângulo dos picos de difração; B representa a largura a meia altura dos picos (em radianos) dado por $B^2 = B_m^2 - B_s^2$, onde B_m é o valor máximo da largura à meia altura (*FWHM*) da amostra e B_s é a largura a meia altura de uma amostra com um padrão de tamanho de cristalito conhecido superior a 100 nm, com isto o efeito de alargamento instrumental sobre os picos de reflexão é conhecido. Os tamanhos médios das partículas calculados a partir da equação de Scherrer, juntamente com diversas propriedades estruturais (determinadas através do refinamento Rietveld), tais como parâmetros de rede e volume de célula unitária, são listados na Tabela 4.

A Figura 22 mostra as intensidades calculadas por refinamento Rietveld, e os padrões de difração de Raios X das amostras: (a) $MnCr_2O_4$, (b) $ZnCr_2O_4$, (c) $NiCr_2O_4$ e (d) $CuCr_2O_4$. Todos os picos refletidos estão prontamente indexados com suas respectivas fichas cristalográficas. Além disto, não observamos presença de fase espúria.

Os resultados das medidas de difração de raios X da $MnCr_2O_4$, mostraram amostras em fase única com estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial $Fd3m$ [53], da mesma forma que as demais cromitas $ZnCr_2O_4$ e $NiCr_2O_4$ [46,54]. A exceção da $CuCr_2O_4$, estas amostras tem estrutura

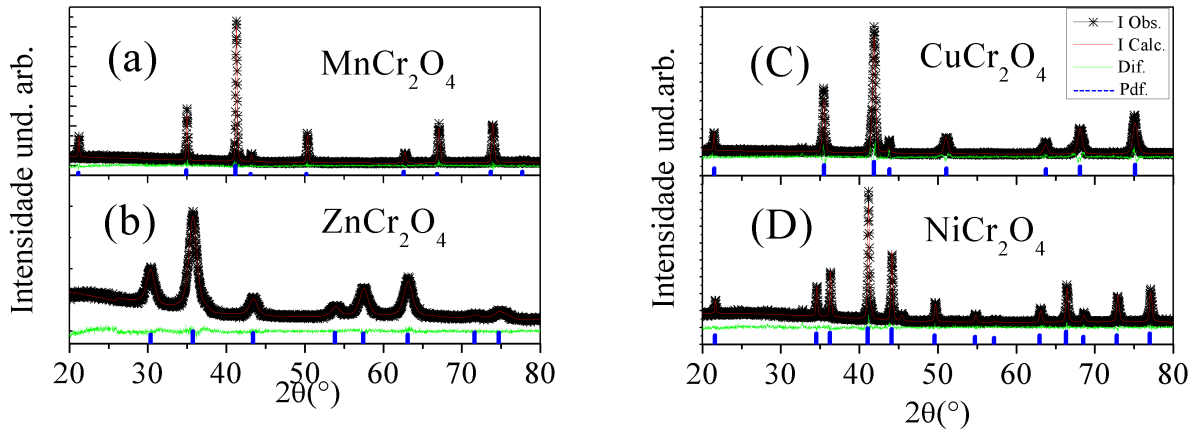


Figura 22 – Padrões de *DRX* das cromitas obtidas após síntese pelo método de coprecipitação (a) $MnCr_2O_4$, (b) $ZnCr_2O_4$, (c) $NiCr_2O_4$ e (d) $CuCr_2O_4$; as barras em azul corresponde aos picos de *DRX* do padrão de cada amostra respectivamente.

tetragonal pertencente ao grupo espacial [55].

As cromitas puras nanométricas apresentam parâmetros de rede consistentes com os da forma “Bulk”, reportados na literatura, como podemos observar na Tabela 4.

Tabela 4 – Tabela com os valores das propriedades estruturais obtidas por Refinamento Rietveld e a fórmula de Scherrer das Cromitas ACr_2O_4 ($A = Mn, Zn, Cu$ e Ni).

Amostra	Estrutura	D(nm)	Parâmetros(Å)	Volume (Å ³)	Calcinação
$ZnCr_2O_4$	Cúbica · $Fd3m$	$15,0 \pm 2$	8,327	577,435	$400^\circ \backslash 12h$
$MnCr_2O_4$	Cúbica · $Fd3m$	$54,0 \pm 2$	8,415	595,829	$1300^\circ \backslash 12h$
$CuCr_2O_4$	Tetragonal · $I4_1/amd$	$18,0 \pm 2$	$6,022 \cdot 7,789$	282,070	$600^\circ \backslash 12h$
$NiCr_2O_4$	Cúbica · $Fd3m$	$24,0 \pm 2$	8,304	572,540	$1000^\circ \backslash 12h$

Um bom ajuste depende da adequação do modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina e as condições de difração, e da existência de um mínimo global. A avaliação do ajuste ou refinamento do difratograma é dado pela expressão:

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum W_i(y_i - y_{ci})^2}{\sum W_i(y_i)^2}} \quad (6.2)$$

Onde: y_i e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto do difratograma; e W_i é o valor ponderado das intensidades. Normalmente, a ordem da grandeza de R_{WP} situa-se entre 10 e 20% para refinamentos com raios X e é menor que 10% para refinamentos de nêutrons. O índice do ajuste de qualidade de refinamento é dado pela expressão:

$$S_{GoF} = \sqrt{\frac{\sum W_i(y_i - y_{ci})^2}{n - p}} \quad (6.3)$$

Onde: n é o número de pontos considerados, isto é o número de y_i utilizados, p é o número de parâmetros refinados. Outro fator de confiança é o Re (R-esperado), que indica através do perfil do padrão, principalmente pelas condições experimentais o limite mínimo que a simulação pode atingir, este fator e dado por

$$Re = \sqrt{\frac{n - p}{\sum W_i(y_{i(obs)})}} \quad (6.4)$$

O Re é associado ao R_{WP} (Re/R_{WP}) para obtenção do ajuste adequado, representado por χ^2 . Assim, o valor de S para um bom ajuste tenderá a valores próximos a 1.

$$\chi^2 = Re/R_{WP} \approx 1 \quad (6.5)$$

A Tabela 5 exibe os valores dos parâmetros de qualidade dos refinamentos Rietved realizados em nossas amostras, o que reforça a qualidade dos dados obtidos por este método.

Tabela 5 – Valores dos Parâmetros de qualidade do Refinamento.

Amostra	R_P	R_{WP}	$R_{Esperado}$	χ^2
$MnCr_2O_4$	11,05%	14,45%	12,57%	1,15
$ZnCr_2O_4$	4,57%	5,86%	4,99%	1,17
$CuCr_2O_4$	8,01%	10,26%	8,83%	1,17
$NiCr_2O_4$	13,48%	16,48%	11,60%	1,46

O padrão de DRX é obtido de uma estatística média dos cristalitos envolvidos na medida. Por isso, quando as medidas de DRX envolvem um conjunto de partículas com diferentes tamanhos, a largura a meia altura dos picos de difração apresentados nesta medida corresponderão, em geral, as reflexões correspondentes aos planos cristalinos dos menores cristalitos existentes na amostra. Ou seja, partículas menores contribuirão com picos largos e partículas maiores apresentam picos estreitos, conseqüentemente, os picos correspondentes às partículas pequenas irão sobrepor os picos das partículas maiores [56]. Isto é observado na Fig. 22, onde em 22(a) e (d) os cristalitos de tamanho maior apresentam picos mais estreitos enquanto que e 22(b) e (c) as partículas menores

propiciam picos de difração de raios X mais largos, esta diferença de tamanho das partículas foram confirmadas nos diâmetros médios obtidos dos picos de DRX , pelo uso da fórmula de Scherrer e imagens de MEV .

6.1.2 Microscopia eletrônica de Varredura

Uma vez que obtivemos as fases desejadas, a etapa seguinte foi estudar a morfologia das partículas. As análises morfológicas foram realizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de obter informações sobre distribuição de tamanho e morfologia das partículas. O princípio de funcionamento de um MEV é relativamente simples, neste a imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons de alta energia na amostra, onde, ocorre uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector. A imagem obtida a partir dos elétrons secundários que provém de interações inelásticas, que compreende diferentes interações em que há perda da energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra. Este tipo de imagem foi escolhido neste trabalho, por fornecer imagens de melhor resolução, com grande profundidade de campo, impressão tridimensional e de fácil interpretação.

De modo geral, as amostras na forma de pós não apresentam dificuldades na preparação. Entretanto, esse procedimento deve ser efetuado com cuidado, de modo que uma camada muito fina de material seja depositada no porta amostra e evitando possíveis contaminações.

A Figura 23 mostra imagens representativas obtidas por MEV das amostras (a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $ZnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$. Os histogramas de distribuição de tamanho, mostrados na mesma figura, foram construídos através da medição de um número de partículas que ficou entre 100 e 500 para cada amostra. Estes histogramas foram ajustados por uma função distribuição de tamanhos do tipo *log-normal* (página 25), sendo que os parâmetros diâmetro mediano e largura de distribuição de diâmetros, D_0 e σ_d , obtidos do ajuste estão indicados nos gráficos, respectivamente. Da Fig.23 vemos que as partículas são aproximadamente (a) esféricas, (b) cúbicas, (c) bi piramidais e (d) forma indefinida, respectivamente. A figura 23 mostra intercaladamente os tamanhos médios (μ^{AS}) e distribuição de tamanho (σ^{AS}), de cada amostra respectivamente.

As partículas quando obtidas em temperaturas de calcinação maiores, apresentaram tamanhos maiores. As imagens da Figura ??, mostram uma discordância entre os resultados obtidos por MEV e DRX aceitável [56], devido à largura a meia altura dos picos dos padrões de DRX dependerem

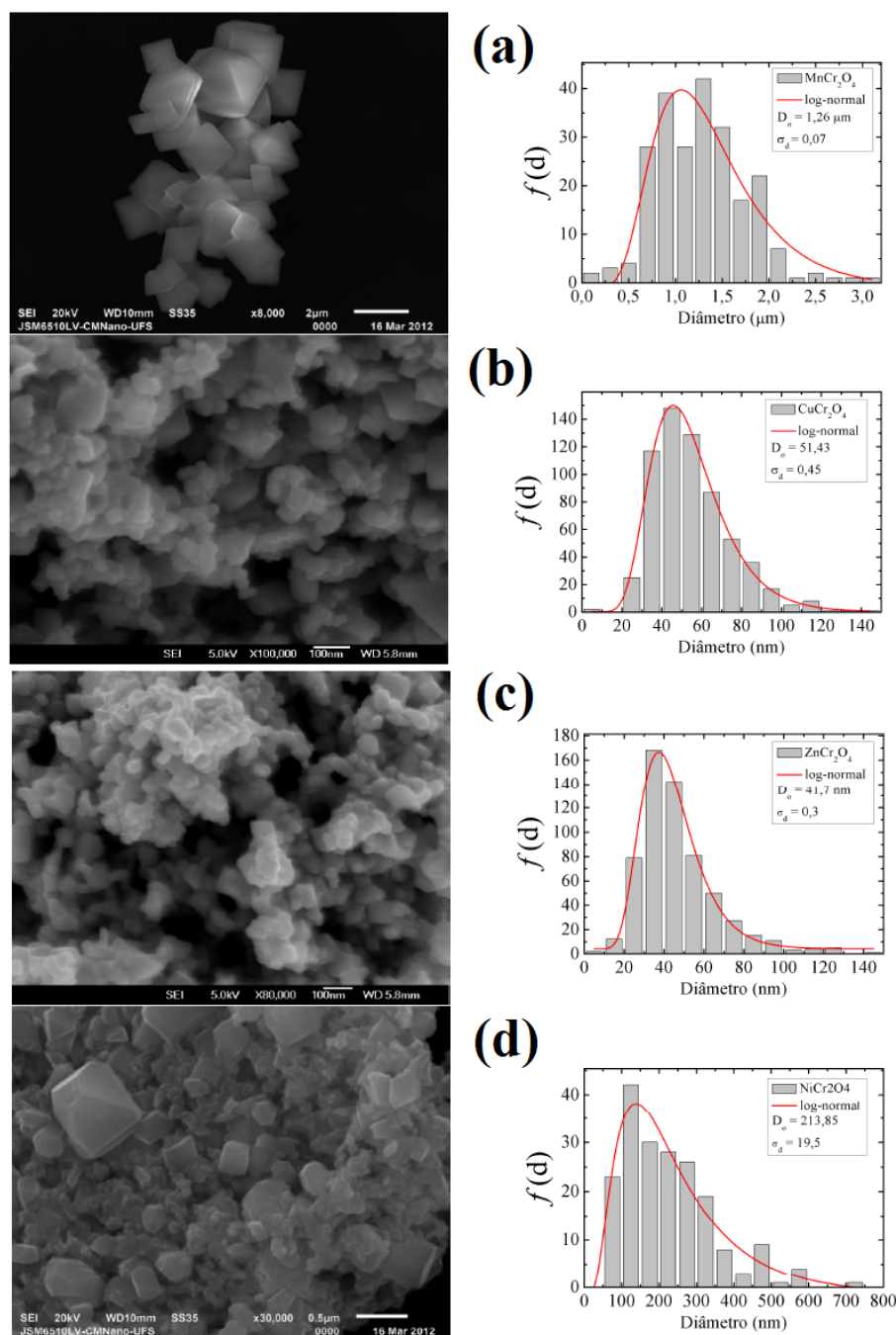


Figura 23 – Imagens obtidas por *MEV* das amostras (a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $ZnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ na coluna direita, à esquerda, seus respectivos histogramas. A função distribuição $f(d)$ ajustada é do tipo *log-normal*. Os parâmetros de ajuste, diâmetro mediano d_0 e largura de distribuição σ_d , estão indicados nas figuras.

de uma média dos tamanhos dos cristalitos, enquanto que as imagens de *MEV* são formadas pelos elétrons secundários provenientes da superfície das partículas que podem ser formadas por vários cristalitos de tamanhos menores.

De uma forma geral, podemos observar a presença de pequenas partículas e alguns agrupamentos destas pequenas partículas, os quais influenciam na magnetização dos compostos, como discutiremos mais adiante.

6.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) são bastante rápidas, não compromete a amostra e o método envolve alta precisão e reprodutibilidade. Todos os elementos da tabela periódica do berílio ao califórnio podem ser medidos quantitativamente, semi-quantitativamente e com alta precisão, na forma líquida ou sólida.

As amostras para FRX podem ser sólidas tais como vidro, cerâmicas, metais, rochas, carvão, ou plástico. Elas também podem ser líquidas tipo petróleo, óleo, tinta, soluções, sangue e vinho. Com o espectrômetro de FRX ambas as concentrações, tanto as muito pequenas como as muito altas podem ser determinadas com alta precisão. A FRX é particularmente utilizada para compostos complexos e para produzir um controle de qualidade das amostras analisadas.

Na preparação quantitativa das amostras analisadas por FRX levamos em conta alguns fatores importantes provenientes da medida:

- ✦ Representatividade do material;
- ✦ Homogeneidade ;
- ✦ Espessura da amostra;
- ✦ Superfície sem irregularidades;
- ✦ Compostos com partículas muito pequenas para o comprimento de onda de medida.

Um bom preparo das amostras é de suma importância para uma boa análise dos elementos desejados. Os raios X tem um curto comprimento de onda (e alta frequência ou energia) formados de radiação eletromagnética que ocupa a região de radiação entre os raios gama e ultravioleta. O método de FRX depende de princípios fundamentais que são comuns a vários métodos instrumentais que envolvem interação entre feixe de elétrons e Raios X com a amostra, incluindo, espectroscopia de Raios X (e.g. $SEM - EDS$), difração de Raios X (DRX) e espectroscopia dispersiva de comprimento de ondas (microprobe WDS).

A maioria das análises é usada para traçar um mapa dos elementos dos materiais por *FRX* e possibilita conhecer o comportamento dos átomos quando estes interagem com a radiação. Quando os átomos de um material são bombardeados com elétrons de alta-energia, curto comprimento de onda, estes podem torna-se ionizados. Se a energia de radiação é suficiente para desalojar um elétron da camada mais interna (camada K), o átomo torna-se instável e um elétron secundário da camada externa (camada L) desloca-se para a camada eletrônica interna. Quando isto ocorre, a energia é liberada por causa da camada eletrônica interna ser mais fortemente ligada comparada com as outras camadas mais externas (Fig.24). A radiação emitida é de menor energia que os elétrons incidentes e é designada de radiação fluorescente, também denominada de fluorescência. Diferentes energias entre camadas de elétrons são conhecidas e fixas, assim a emissão de radiação livre tem energias características, e o resultado de fluorescência de raios X podem ser usadas para determinar a quantidade de elementos que estão presentes nas amostras.

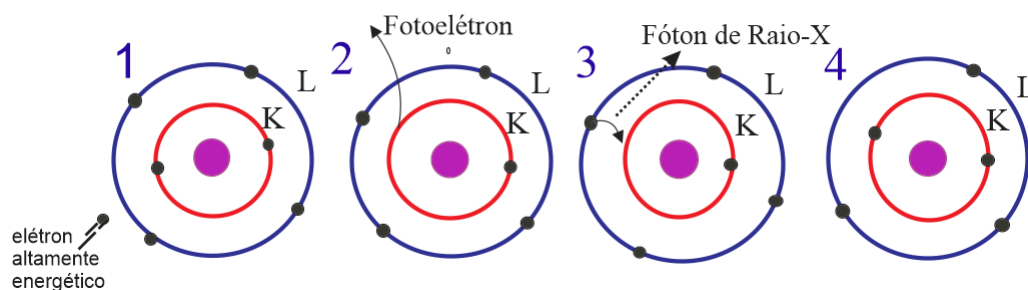


Figura 24 – Esquema ilustrativo do processo de produção de raios X.

O instrumento usado para o estudo de materiais através de fluorescência de raios X é denominado de espectrômetro. O espectrômetro utilizado para as medidas de fluorescência de raios X é da marca Shimadzu, modelo *EDX 7000*. Na Figura 25, pode ser visto o espectrômetro utilizado. O material a ser analisado é colocado no porta amostra e após o fechamento da tampa do espectrômetro, utilizamos um programa de computador e definimos os elementos cujas as intensidades serão medidas.

As medidas de Fluorescência de Raios X mostram uma análise semi-quantitativa dos elementos em cada amostra. Para cada amostra obtivemos um espectro multielementar e simultâneo, como mostrado na Figura 26. Nessa figura observa-se os picos dos elementos estudados. A presença dos elementos Cr, Mn, Cu, Zn e Ni foi verificada nas amostras e a Tabela 6 apresenta todos os resultados, onde temos as concentrações estimadas por estequiometria e as concentrações reais dos



Figura 25 – Espectrômetro de Fluorescência de raios X do Lamop - UERN

resultados de *FRX*, notamos que as concentrações estimadas e reais. Esses dados foram confirmados na difração de raios X.

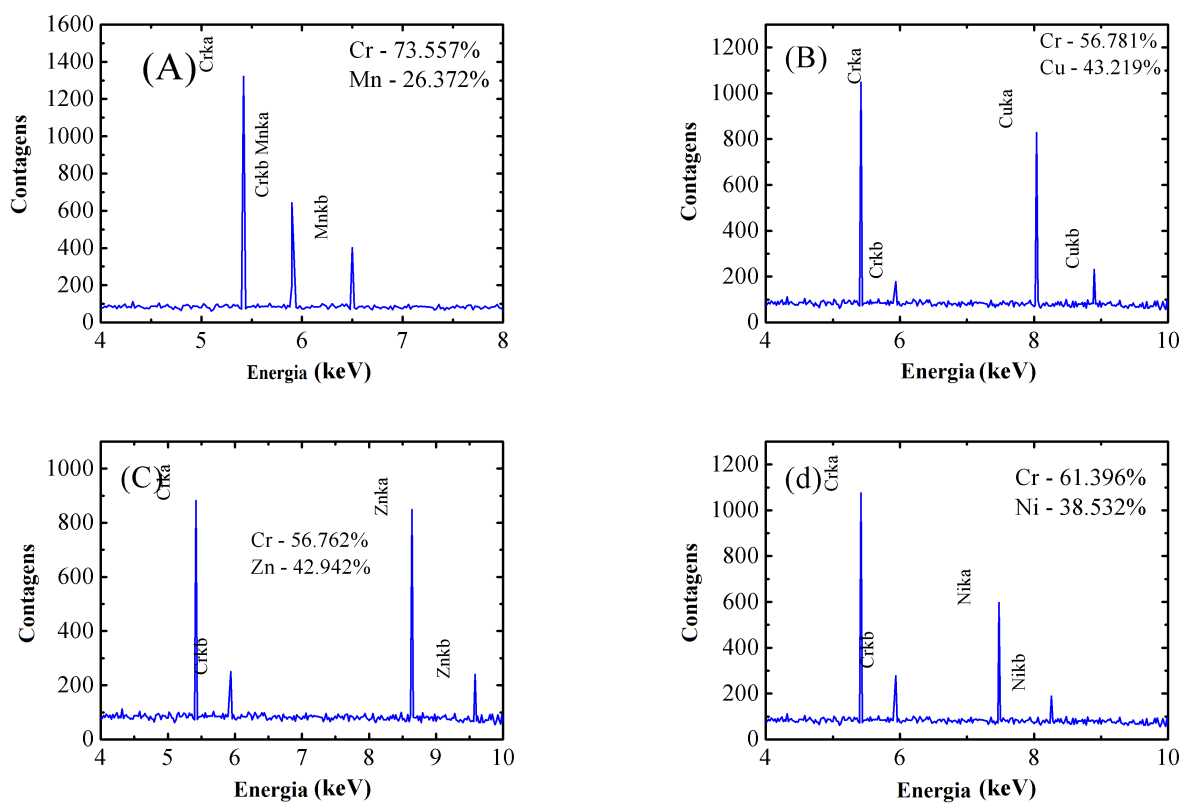
Figura 26 – Concentrações por Fluorescência de Raios X das amostras: (a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$ (c) $ZnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$.

Tabela 6 – Padrões de EDS para as amostras: (a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $ZnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$.

Amostra	Elemento A em Mols	Cr em Mols	Fórmula Real
$MnCr_2O_4$	0.77	2.20	$Mn_{0.77}Cr_{2.20}O_4$
$CuCr_2O_4$	1.14	1.83	$Cu_{1.14}Cr_{1.83}O_4$
$CuCr_2O_4$	1.10	1.85	$Zn_{1.10}Cr_{1.85}O_4$
$NiCr_2O_4$	1.06	1.92	$Ni_{1.06}Cr_{1.92}O_4$

6.2 Caracterização magnética das Cromitas ACr_2O_4 ($A = Mn, Zn, Cu$ e Ni)

As propriedades magnéticas das amostras foram medidas com do magnetômetro *Physical Property Measurement System da Quantum Design*, PPMS-9T, conforme metodologia descrita no (item 4.3). O estudo das propriedades magnéticas das amostras foi realizado por medidas de magnetização nos modos dc e ac como função da temperatura ($M-T$) e do campo magnético ($M-H$) durante os processos *ZFC* (*Zero-field-cooled*) e *FC* (*Field Cooled*). Todas estas medidas são baseadas na técnica de indução, na qual a amostra produz uma variação de fluxo magnético nas bobinas de detecção. Esta variação de fluxo induz uma voltagem transversal às bobinas de detecção, esta voltagem alternada e diretamente proporcional à magnetização, podendo ser amplificada e detectada no magnetômetro PPMS, estes dados são usados para calcular o momento magnético da amostra. Deve-se destacar que tais medidas magnéticas podem fornecer informações importantes a cerca das características magnéticas das amostras estudadas.

A Figura 27 mostra a susceptibilidade magnética dc das amostras (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $MnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$, sobre os procedimentos *ZFC* e *FC* obtidos com um campo aplicado de 100 Oe com exceção da amostra de $ZnCr_2O_4$ que utilizamos um campo mais alto, $H = 3\text{ kOe}$, em que assumiremos a nomenclatura *ttg* para as cromitas produzidas pelo método de coprecipitação, e nomeamos as amostras massivas produzidas por reação de estado sólido com *bulk*. Na amostra $ZnCr_2O_4$ (Fig. 27(a)), nós não observamos uma diferença pronunciada entre a susceptibilidade medida no aquecimento e resfriamento. A $\chi(T)$ (χ_{ZFC} e χ_{FC}) da cromita de zinco nanométrica (curva com símbolos em preto) apresenta um comportamento diferente em comparação com a amostra *bulk* (curva com símbolos em azul). observamos que na amostra *bulk* a susceptibilidade magnética diminui lentamente após o máximo em $T_N \approx 12\text{K}$, já as nanopartículas mostram um

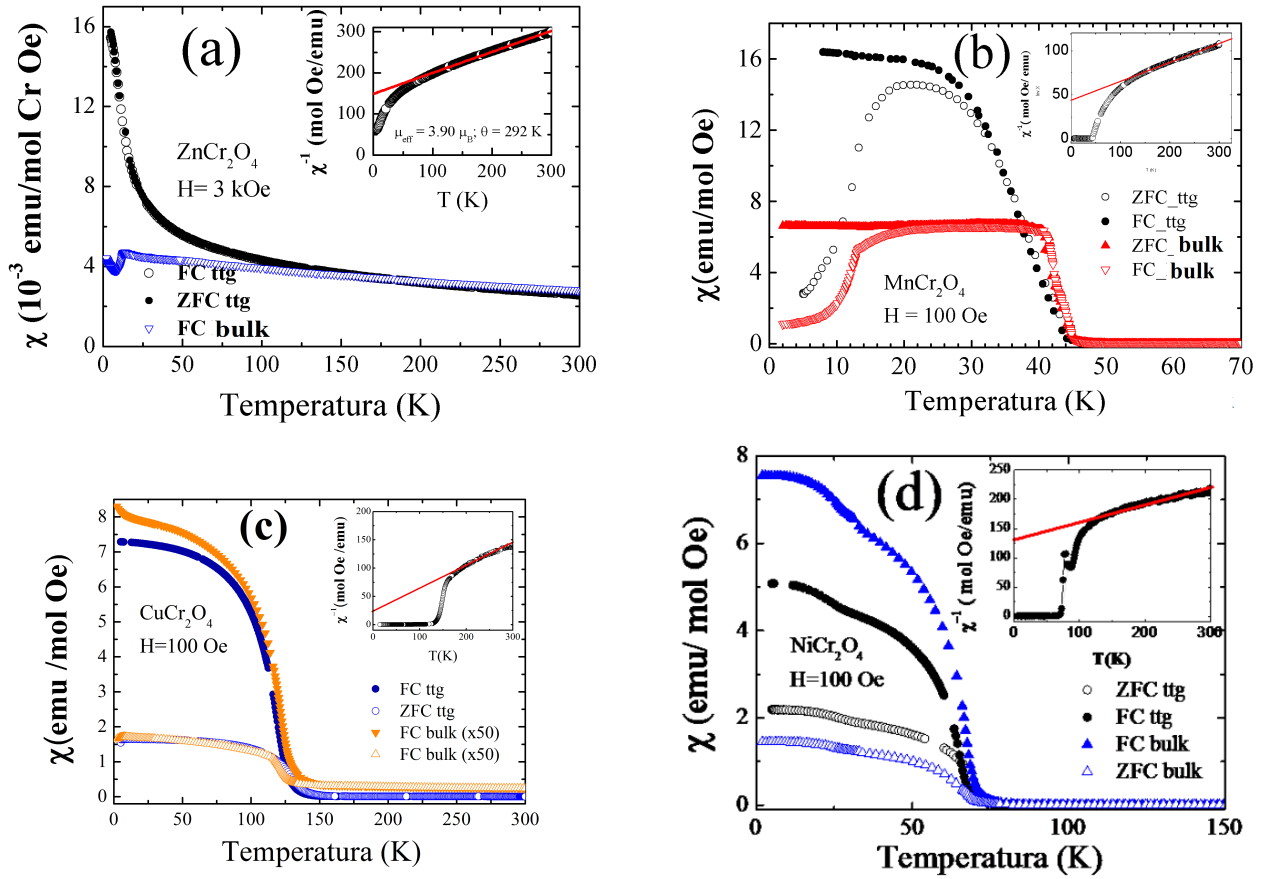


Figura 27 – Susceptibilidade magnética dc como uma função da temperatura com um campo magnético de 100Oe, com excitação da cromita de zinco, com $H = 3kOe$: (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $MnCr_2O_4$, (c) $CuCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$. O destaque mostra o inverso da susceptibilidade e a linha fechada o ajuste com a lei de Curie-Weiss

contínuo aumento de $\chi(T)$ até 5K. Também notamos a dependência do campo com a razão de magnetização, M/H , para campos aplicados H em uma faixa de $100 \text{ Oe} \leq H \leq 10 \text{ kOe}$. Nós estabelecemos que a razão da magnetização é claramente dependente com o campo em todo o intervalo de temperatura, M/H é notavelmente dependente com o campo.

Na amostra $CuCr_2O_4$ (Fig. 27(c)), mostra um comportamento de um ferrimagnético típico, na qual a susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura acima de T_C onde a ordem ferrimagnética é quebrada. A bifurcação entre as curvas ZFC e FC é devido a movimentação das paredes de domínio, esta diferença origina-se da anisotropia magneto Cristalina, ao invés do que se espera de uma transição vidro de spin [57]. Nas medidas no estado ZFC , a estrutura de domínio em baixas temperaturas é diferente das observadas em altas temperaturas, e a estrutura de domínios é ajustada em baixas e altas temperaturas pelo incremento gradativo de temperatura. Com as medidas

no estado *FC*, os domínios contém uma configuração de alta temperatura de 2 a 300K. Quando um forte campo magnético é aplicado às curvas *ZFC* e *FC* colapsam exibindo irreversibilidade. Outro comportamento interessante observado diz respeito ao aumento considerável da susceptibilidade do $CuCr_2O_4$ (cerca de 50 vezes maior que a amostra *bulk*), acreditamos que uma possível explicação para esta mudança nas propriedades magnéticas seja atribuído a efeitos de superfície, provenientes do fato da diminuição dos tamanhos das partículas. Recentemente trabalhos revelaram um forte aumento na magnetização em baixas temperaturas para partículas ultrafinas de $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e Co_3O_4 , entre outras coisas [58, 59]. Isto pode ser causado pelo fato das nanopartículas possuírem uma contribuição da magnetização dos spins no interior do núcleo, mas possuem um comportamento diferente atuando na superfície, tal como uma desordem magnética na parte externa da partícula, ocorrendo assim um comportamento de congelamento de spins em uma estrutura tipo vidro de spin em baixas temperaturas. Devido a esta contribuição de superfície, um aumento incomum de χ_{dc} pode ser observado em baixas temperaturas com a diminuição do tamanho de partículas para alguns materiais. Aumento drástico da χ_{DC} com a diminuição de tamanho foi observado para o espinélio $CuCr_2O_4$, o qual tem tamanhos de partículas de aproximadamente 18 nm.

A dependência da susceptibilidade magnética dc com a temperatura de 300 K à 2 K do $MnCr_2O_4$ (Fig. 27(b)) para a amostra na forma *bulk* (curva em vermelho) mostra um aumento próximo de 45 K e permanece praticamente constante, independente da temperatura no intervalo de 40-18 K. Próximo de 18 K a χ_{DC} decresce bruscamente até a temperatura de 2 K. O comportamento da amostra *bulk* é consistente com os dados reportados na literatura [60], onde a transição de ferrimagnético para paramagnético ocorre em $T_C \approx 45$ K devido a estrutura de spin colinear do sítio *B* tornarem-se anti-colineares (*canted*). Diminuindo um pouco mais a temperatura observamos uma outra transição magnética, relacionada a um comportamento *spiral*, que denominamos de T_S cujo valor é ≈ 18 K devido ao domínio das interações J_{BB} sobre as interações J_{AB} . Os dados da $\chi_{DC}(T)$ para as nanopartículas apresentam um comportamento diferente em comparação com a amostra *bulk*. Tal como o comportamento de irreversibilidade magnética entra as curvas *ZFC* e *FC* já iniciarem próximo de 45 K e a separação entre as medidas nos dois modos aumenta para baixas temperaturas. Acreditamos que esta contribuição adicional pode ser associada a efeitos de spins *canted* na superfície, os quais possuem um congelamento progressivo no estado desordenado [58].

De acordo com as medidas de susceptibilidade magnética, $NiCr_2O_4$ (Fig.27(d)) apresenta um

ordenamento ferrimagnético colinear em $T_C \approx 74$ K com componentes de ordem ferrimagnéticas, e abaixo de $T_S \approx 18$ K há componentes de ordem antiferromagnética. Além disso, estes valores estão consistentes com trabalhos anteriores [50]. A principal diferença que observamos entre as medidas da amostra *bulk* (curva em azul) e as nanopartículas (curva em preto), esta na considerável diminuição dos valores de susceptibilidade magnética, acreditamos que este efeito é devido a redução do tamanho das partículas, como observamos por exemplo para a Ferrita de $CoFe_2O_4$ [61].

A temperatura de ordenamento (T_C ou T_S) das amostras (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $MnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ foram definidos como a temperatura onde $d\chi/dT$ tem um máximo, estes valores estão listados na Tabela 7. Da extrapolação para altas temperaturas do inverso da susceptibilidade χ^{-1} ajustada com a lei de Curie-Weiss obtivemos a temperatura de Curie paramagnética anisotrópica e o valor do momento efetivo para cada um de nossos compostos (Tabela 7). A razão entre a temperatura de ordenamento e de Curie-Weiss $f = |\theta_{CW}|/T_C$, conhecida como índice de frustração f , é usada para quantificar de forma simples o nível de frustração do material. Como todas amostras, com exceção a cromita $ZnCr_2O_4$, apresentam $|\theta_{CW}|/T_C \ll 10$ é um indicativo de baixa frustração geométrica nas interações entre os spins [21].

Tabela 7 – Dados magnéticos das amostras (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $MnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$. O μ_{eff} e θ_{CW} experimentais obtidos do ajuste dos dados de susceptibilidade no intervalo de temperatura $100 \leq T \leq 300$ K com a lei de Curie-Weiss. T_C é tomado como a temperatura onde é máximo e o índice de frustração $f = |\theta_{CW}|/T_C$. O valor do μ_{eff} spin-only também é apresentado.

Amostras	μ_{eff} ($\mu_B, Expt.$)	μ_{eff} ($\mu_B, Calc.$)	θ_{CW} (K)	T_C (K)	$f = \theta_{CW} /T_C$
$ZnCr_2O_4$	3,90	3.87	-290	≈ 5	58
$MnCr_2O_4$	6,39	8.06	-253	≈ 43	5,8
$CuCr_2O_4$	4,60	5.73	-75	≈ 122	0,6
$NiCr_2O_4$	5,40	6.16	-522	$\approx 27 \cdot 69$	7,5

Uma ferramenta sensível e relativamente fácil para a caracterização de novos materiais é a técnica de susceptibilidade magnética dinâmica, também chamada de susceptibilidade AC, χ_{AC} . A χ_{AC} é uma medida complementar das medidas a campo magnético estático (DC) e tornam-se bastante úteis para investigarmos as transições de fases e relaxação magnética. A derivada da susceptibilidade (AC) dM/dH é a resposta da magnetização (M) da amostra para um campo magnético oscilatório (H). Operando em diversas frequências f variando de 100Hz até frequências de 10kHz (para comparar com a susceptibilidade estática). Em baixas amplitudes o campo inicial é usado

para investigar o estado fundamental não perturbado do sistema estudado. Apartir do campo magnético oscilatório, a inserção do campo DC pode ser aplicada. Assim este método é frequentemente utilizado para estudar saltos paramagnéticos, magnetos fracos e de baixas dimensões, vidro de spin, e supercondutores HT_c [62]. Além de investigar efeitos de relaxação, medidas de susceptibilidade AC são usadas para estudar transições de fases para estados de ordem específicos, reorientação de spin ou transições metamagnéticas. O método é usado também para analisar energia anisotrópica.

Quando um campo magnético alternado de frequência (AC = corrente alternada) suficientemente alta é aplicado a um sistema constituído de íons magnéticos, este sistema nem sempre será capaz de seguir imediatamente as mudanças desse campo magnético externo. Este tipo de medida proporciona mais informações sobre o sistema, pois permite fazer uma análise da dinâmica da variação da magnetização, visto que em alguns sistemas a susceptibilidade depende da frequência do campo aplicado: em outros, a magnetização não consegue seguir o campo e tem uma componente com um atraso de fase em relação ao campo. Isto se reflete na susceptibilidade magnética χ_{ac} que passa a ser descrita por duas componentes:

$$\chi_{AC} = \chi' + i\chi'' \quad (6.6)$$

onde χ' é a componente real, relacionada a processos de magnetização reversível permanecendo em fase com o campo oscilatório

$$H(t) = H_0 + h \cos(2\pi ft) \quad (6.7)$$

A componente imaginária χ'' é relacionada com perdas devido a processos irreversíveis de magnetização e absorção de energia do campo. Pode ocorrer mudança na fase θ magnetização $M(t)$ em relação a $H(t)$, dada por

$$M(t) = M_0 + m \cos(2\pi ft - \theta). \quad (6.8)$$

Desta forma, temos

$$\chi' = m \cos \theta / h \quad (6.9)$$

$$\chi'' = m \sin \theta / h \quad (6.10)$$

As componentes χ' e χ'' da susceptibilidade da amostra magnética como função da temperatura, podem depender da frequência e amplitude h do campo de ativação, variando com o campo estático H_0 , aplicação de pressão ou outros parâmetros externos.

Em nosso trabalho utilizamos resultados de susceptibilidade AC obtidos usando um *PPMS DynaCool* da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em colaboração com o Prof. Dr. Marco Morales. Os seguintes resultados utilizando esta técnica são usados para possibilitar um melhor entendimento da transição de fase e/ou dinâmica de spin dos sistemas: (i) distinguir as ordens ferrimagnética e antiferromagnética; (ii) estudar diagrama de fases dos sistemas; (iii) verificar a dependência ou não de ambas, susceptibilidade e frequência com o campo AC ; (iv) testar os efeitos do campo DC na dependência com a frequência da χ_{ac} (para analisar a possibilidade de transição vidro de spin).

A Figura 28 mostra a dependência da susceptibilidade AC com a temperatura dos compostos (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $MnCr_2O_4$, (c) $CuCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ para as frequências 100 Hz, 500 Hz, 1kHz, 3kHz e 7kHz com um campo de excitação de 10 Oe. Nós atribuímos o pico na curva χ_{ac} da cromita de zinco a um ordenamento antiferromagnético, ainda buscamos realizar algumas medidas adicionais com outras técnicas que podem confirmar esta transição [63]. O pico na susceptibilidade magnética AC relacionada a transição do estado ferrimagnético para o estado paramagnético para os compostos $CuCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$ e $NiCr_2O_4$ podem ser relacionados com a derivada da temperatura $d\chi/dT$ e apresenta valores aproximados aos obtidos de $d\chi_{DC}/dT$, que estão apresentados na Tabela 7. Não foi observado mudanças nas curvas de susceptibilidade AC como função da frequência para as três amostras, o que descarta o comportamento vidro de spin.

Os dados da dependência do campo (H) com a magnetização (M) em varias temperaturas para as amostras (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $MnCr_2O_4$, (c) $CuCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ são mostrados na Figura 29(a) $ZnCr_2O_4$ exibe um comportamento tipicamente paramagnético nas temperaturas de 50 K e 300 K, com exceção da curva obtida em 5 K, a qual apresenta um comportamento que atribuímos a uma ordem antiferromagnética [8]. Não observamos saturação sob o campo máximo aplicado (40kOe) ao invés disto mostra um aumento estável da magnetização com o campo magnético aplicado. Na Figura 29(c) $CuCr_2O_4$, apresenta isotermas em 5 K e 100 K indicando um comportamento típico ferrimagnético natural da amostra, caracterizado por um aumento brusco da M até atingir uma leve saturação próximo de 10 kOe. Na Figura 29(c) $MnCr_2O_4$ apresenta uma notável aumento na magnetização no passo de $H \approx 0,2$ kOe, observamos que o comportamento da magnetização com o campo na temperatura de 100 K segue o comportamento dos materiais paramagnéticos, assim como a amostra $NiCr_2O_4$, nesta mesma temperatura de medida. Na cromita de Níquel vemos claramente o ciclo de histerese em 35 K e 5 K, com valores de campo coercivo (H_C) e magnetização remanente

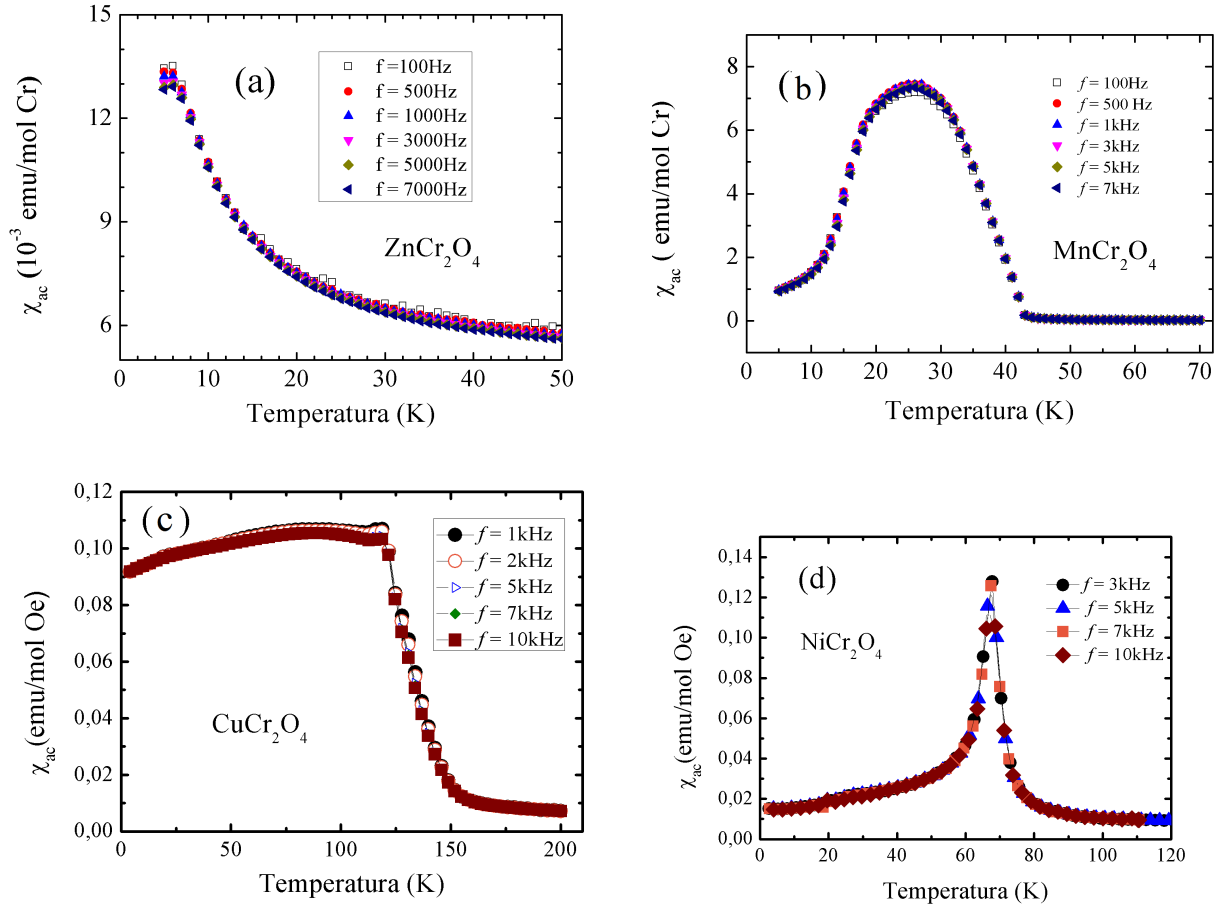


Figura 28 – A dependência da susceptibilidade magnética ac com a temperatura dos compostos (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $MnCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ para as frequências de 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 3 kHz, 5 kHz and 7 kHz.

(M_r) de 6.8 kOe, $0.13 \mu_B/f.u$ e 15.5 kOe, $0.16 \mu_B/f.u$, respectivamente. O aparecimento deste ciclo de histerese magnético particularmente desenvolvido pode ser atribuído ao comportamento ferrimagnético do $NiCr_2O_4$.

O momentos magnéticos de saturação (M_S) do $CuCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$ e $NiCr_2O_4$ em 5 K foram estimados da extrapolação da linha dos dados a altos campos $M(H)$ onde M intercepta o eixo com valor de $H = 0$. Resultando em um momento magnético estimado de $0.6 \mu_B/f.u$, $0.43 \mu_B/f.u$ e $0.3 \mu_B/f.u$, respectivamente. Todos os resultados apresentam valores em boa concordância com da literatura [15, 43, 50].

Entre vários modelos que propõem uma relação teórica para explicar os resultados experimentais apresentados na amostra $MnCr_2O_4$, podemos classificar os seguintes presentes na literatura: (a) o modelo de Néel com valores de *baixo spin* para ambos os momentos de Mn^{2+} e Cr^{3+} , (b) o

modelo Néel com íons de Cr^{+3} no estado *baixo spin*, (c) modelo de Néel modificado no qual alguns spins são apresentados na sítio A e outros no sítio B [43]. Nossa amostra apresenta resultados que aproximam-se com o Modelo de Néel (b) no qual temos obtidos os valores abaixo.

$$Modelo(b) \Rightarrow \mu(Mn) = 3.58\mu_B, \mu(Cr) = 1.50\mu_B, \mu(f.u) = 0.58\mu_B \quad (6.11)$$

Na amostra $ZnCr_2O_4$, observamos uma dependência praticamente linear da magnetização com o campo que podemos atribuir a um comportamento característico de ordem antiferromagnético. Já o sistema $CuCr_2O_4$ possui um campo coercivo (H_C) de aproximadamente 6.5 kOe . O modelo de Néel do antiferromagnetismo prediz o momento de saturação de $5 \mu_B/f.u.$ no $CuCr_2O_4$. O baixo momento ($0.6 \mu_B/f.u.$) é devido ao arranjo triangular dos spins, a subrede do íon Cu^{2+} acoplasse antiferromagnética com o momento da subrede de Cr^{3+} criando uma configuração de spin triangular [14]. Os resultados obtidos para $MnCr_2O_4$ e $NiCr_2O_4$ indicam que estas apresentam uma componente tipo espiral. Esta componente espiral ferrimagnética de longo alcance assumida pelas cromitas, apresenta um ângulo em cone que é relacionado como uma função de u , onde o parâmetro u é definido como

$$u = \frac{4J_{BB}S_B S_B}{3J_{AB}S_A S_B} \quad (6.12)$$

onde J_{AB} é uma integral de troca antiferromagnética entre os spins primeiros vizinhos nos sítios A e B , J_{BB} é a integral entre os spins primeiros vizinhos nos sítios A e B , e S_A e S_B são as magnitudes dos *spins* nos sítios A e B , respectivamente [64]. Para os resultados obtidos para $MnCr_2O_4$ e $NiCr_2O_4$ acreditamos que quando o momento magnético no sítio A diminui, a interação de troca entre os sítios A e B conduz a um aumento do ângulo associado com os sítios A , $B1$ e $B2$. Em concordância com a teoria de *Lyons et al.* [37], isto também está associado com a diminuição nos valores de u . Um aumento o valor de u pode resultar em um grau menor da magnetização versus campo nos ciclos de histerese.

Medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para as amostras ACr_2O_4 ($A = Mn, Cu$ e Ni) e os dados são mostrados na Figura 30. Analisando o conjunto de medidas é possível inferir que o campo magnético intenso interfere significativamente na curva de magnetização, pois é observado uma notável diferença entre os dados medidos em campos baixos, e os medidos com 5 tesla. Uma característica comum das curvas obtidas para as amostras de $CuCr_2O_4$ e $MnCr_2O_4$ foi um pequeno deslocamento da temperatura de transição com

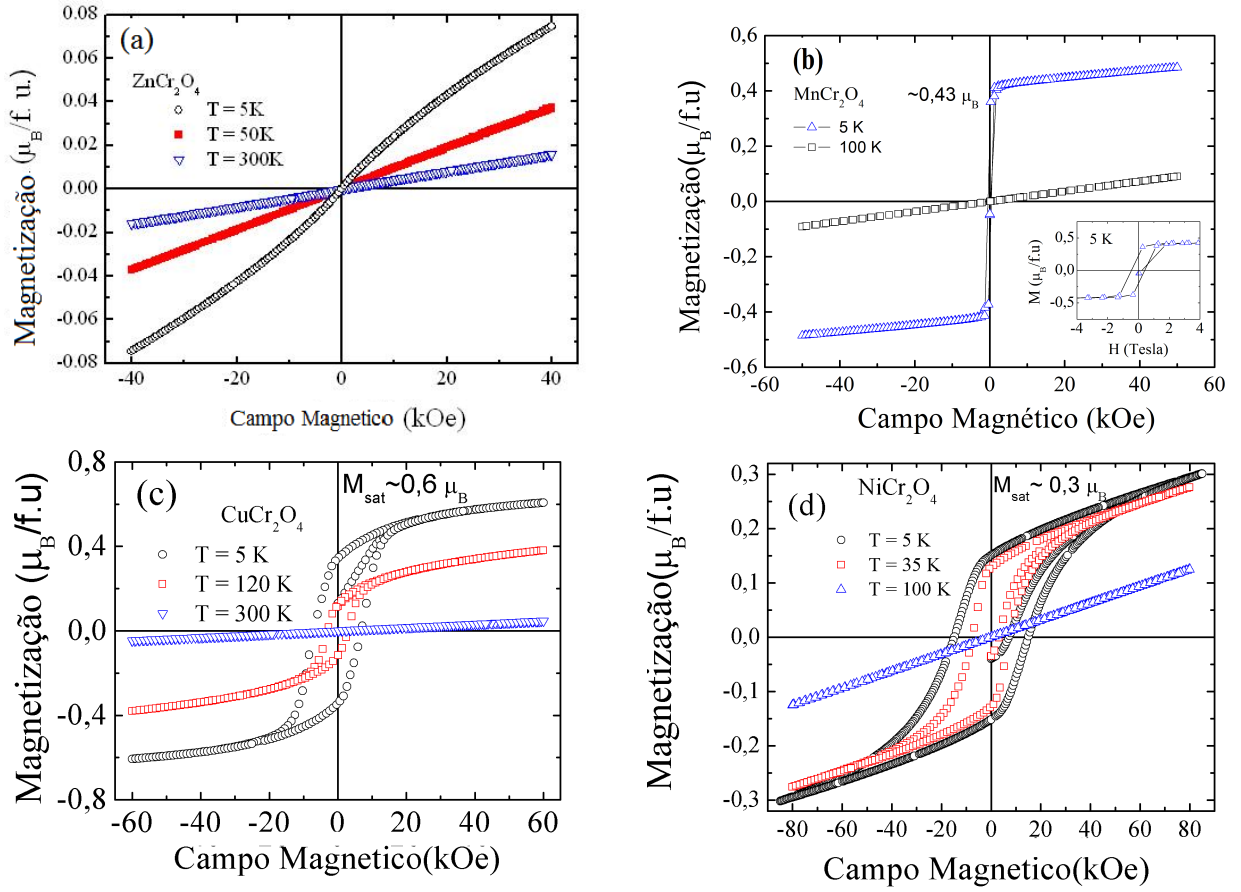


Figura 29 – A dependência da magnetização com o Campo magnético para os compostos: (a) $ZnCr_2O_4$, (b) $MnCr_2O_4$, (c) $CuCr_2O_4$, (d) $NiCr_2O_4$ em diversas temperaturas.

o aumento do Campo magnético, como podemos ver no lado esquerdo da Figura 30, com exceção a amostra $NiCr_2O_4$ que não apresentou praticamente variação alguma do T_C com o aumento do campo. Das medidas de magnetização em função da temperatura obtidas com diferentes campos magnéticos, podemos estimar a variação de entropia que ocorre no sistema. A variação de entropia devido à aplicação de um campo magnético é conhecida como Efeito Magnetocalorico (*EMC*). Dessa forma foi possível calcular o *EMC* para as amostras ferrimagnéticas ACr_2O_4 ($A = Mn, Cu$ e Ni). Vale salientar que neste trabalho, consideramos que o campo magnético estará afetando apenas a entropia magnética. Neste caso particular, o *EMC* estará auxiliando o entendimento da dinâmica magnética que ocorre em baixa temperatura. A Figura 31 mostra o *EMC* para a $MnCr_2O_4$. Observa-se uma variação de entropia máxima de $0.63 J/mol.K$ próximo de 43 K, para uma variação de campo magnético de 5T. Este pico pode estar associado com a transição magnética indicada pela derivada da magnetização das curvas da Figura 31. A variação da entropia magnética em fun-

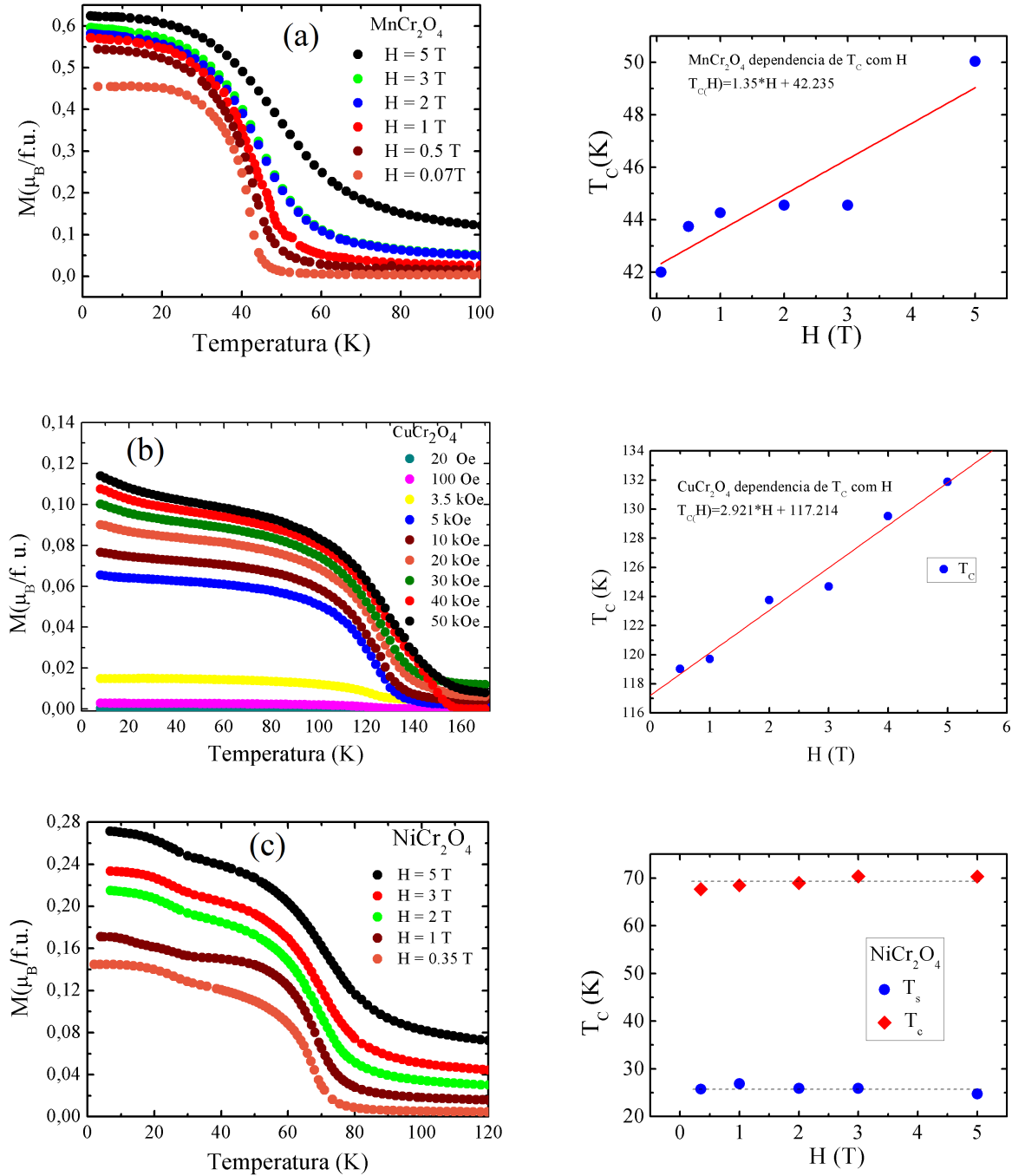


Figura 30 – Magnetização em função da temperatura para as amostras: (a) $MnCr_2O_4$, (b) $CuCr_2O_4$, (c) $NiCr_2O_4$ para diferentes campos magnéticos. A dependência do T_C com o Campo magnético, estão indicados nas figuras

ção da temperatura da cromita espinélio $NiCr_2O_4$ está apresentada na Figura 32. Como podemos observar, esta amostra apresenta um máximo de variação de entropia magnética que é comparável a das outras cromitas. Sendo que tem um máximo de $\delta S_M = 0,84$ J/mol.K, para uma variação de

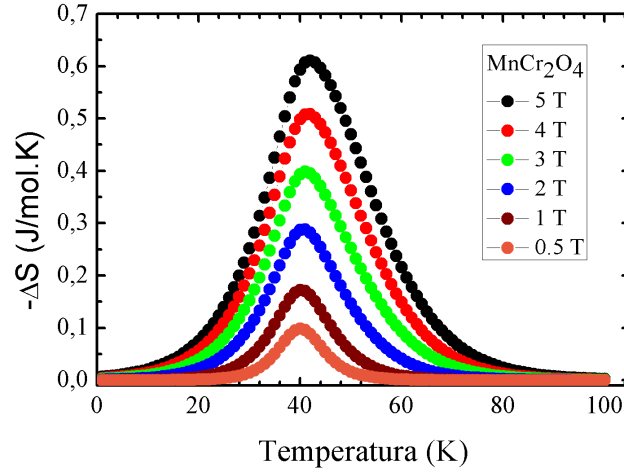


Figura 31 – Variação da Entropia magnética para a amostra $MnCr_2O_4$.

campo magnético de 5T, a qual é maior que a variação observada na amostra anterior. A variação de entropia claramente apresenta seu pico máximo próximo de 73 K, associado a transição magnética, estando igualmente em acordo com nossos resultados de susceptibilidade magnética AC, e isso não é um resultado desejável para aplicação tecnológica. A equação (3.51) foi empregada

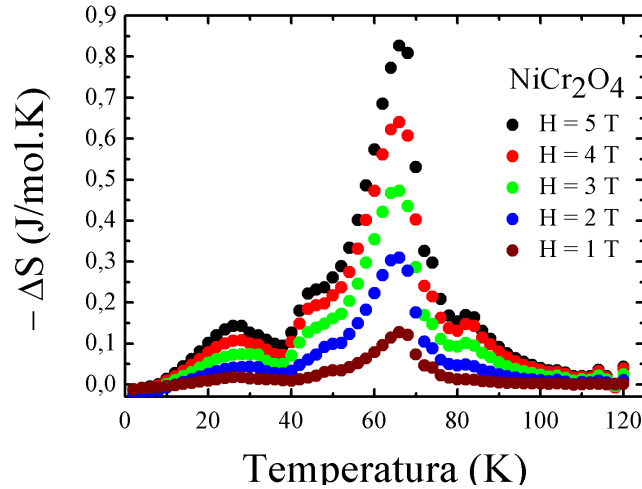


Figura 32 – Variação da Entropia magnética para a amostra $NiCr_2O_4$.

para calcular a variação da entropia magnética em função da temperatura do espinelio $CuCr_2O_4$ que foi submetida a campos magnéticos de 0.5 a 5T. A variação da entropia magnética em função da temperatura está apresentada na Figura 33, o $CuCr_2O_4$ tem um máximo de $\Delta S_M = 0,052$ J/mol.K. Esta é importante para enfatizar nossos resultados observados e calculados nas curvas do

efeito magnétocalórico (*EMC*). A variação dos dados de entropia revelam um tipo de ordenamento ferrimagnético de spin nas curvas ΔS_M . O máximo observado nas curvas $|\Delta S_M|$ é associado transição de ordem ferrimagnética para uma ordem paramagnética que ocorre de forma contínua. O comportamento desta curva sugere o intervalo de temperaturas, a amostra não apresenta grande relevância para o uso de *EMC*. Os valores da variação de entropia máxima são baixos, comparáveis com os apresentados pelas duas outras cromitas para as quais exploramos este efeito.

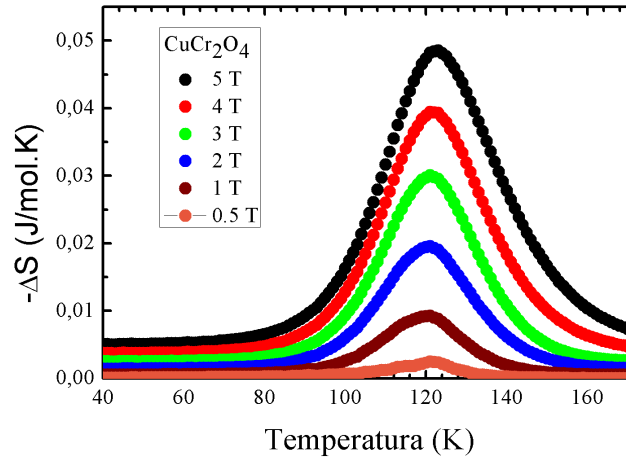


Figura 33 – Variação da Entropia magnética para a amostra $CuCr_2O_4$.

6.3 Caracterização das séries $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ e $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$

A introdução de spins em um sítio A de um Espinélio geometricamente frustrado pode servir como um meio de aliviar a frustração [65, 66]. Nos encontramos, de acordo com esta proposição, que a inserção dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+} pode reduzir a frustração nas séries $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ e $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$, sistemas cujos resultados são discutidos em seguida.

6.3.1 Sistema $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$

Os padrões de Raios X do composto $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ são mostrados na Figura 34, todos foram indexados por assumir a simetria cúbica (grupo espacial $Fd3m$). Os difratogramas não apresentam fases adicionais, a série apresenta fase única e estrutura Espinélio. Os parâmetros de todas as amostras da série, os quais foram obtidos do refinamento Rietveld estão em boa concordância

com o previsto na literatura [53, 54]. Como todo o sistema apresentam estrutura cúbica obtivemos um parâmetro de rede constante de $a = b = c = 8,327 \text{ \AA}$ em 300 K. Entretanto, os valores dos tamanhos de cristalito estimados através da equação de Scherrer para todas as concentrações em estudo, não apresentaram grandes variações, ficando em torno de 60 nm (± 5), acreditamos que este padrão de tamanho de cristalitos se dar por conta da mesma temperatura e tempo de calcinação, 1300° por 12h.

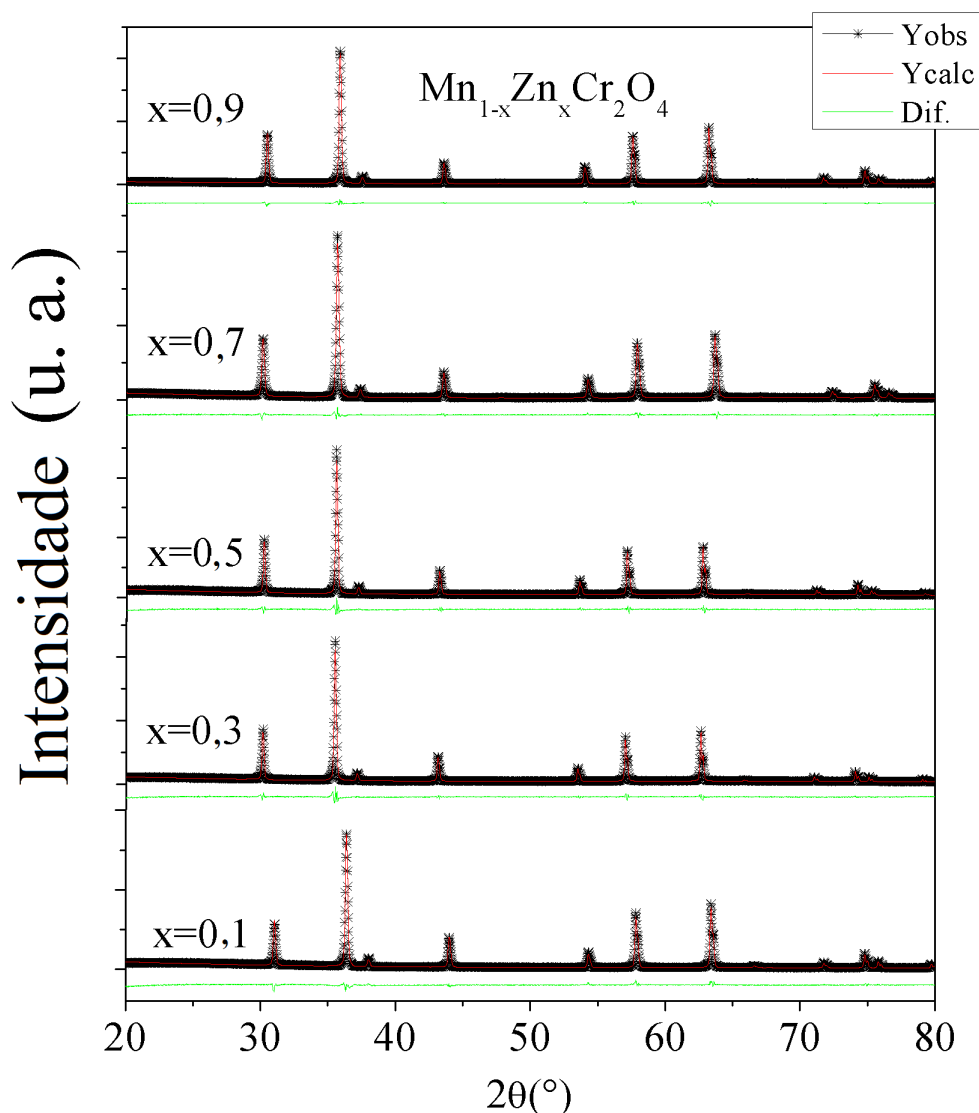


Figura 34 – Padrões de Raio X e Rrefinamento Rietveld da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ and 1) calcinada em 1300 °C.

Na Figura 35 temos as curvas fluorescência de Raios X, realizada para confirmar a composição no espinélio $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. O resultado de FRX do $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ estabelece a presença

dos elementos de Cromo, Manganês, Zinco e Oxigênio (Fig. 35). A evolução dos picos proeminentes de K_α e K_β do Zn, Cr e Mn no composto são mostrados na Fig. 35 e as concentrações estequiométricas e reais são apresentadas na Tabela 8.

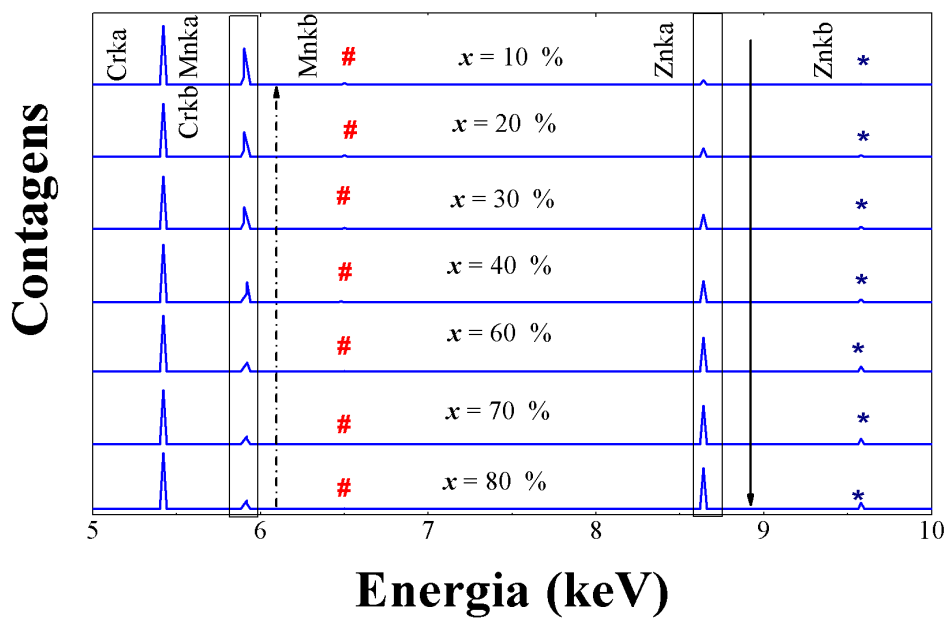


Figura 35 – Fluorescência de Raio X da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ como função da concentração.

Tabela 8 – Concentrações obtidas apartir de Fluorescência de Raio X da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$

Amostra	Mn(por Mol)	Zn (por Mol)	Cr (por Mol)	Fórmula Real
$MnCr_2O_4$	0,77	†	2,20	$Mn_{0,77}Cr_{2,2}O_4$
$Mn_{0,9}Zn_{0,1}Cr_2O_4$	0,86	0,14	1,97	$Mn_{0,86}Zn_{0,14}Cr_{1,97}O_4$
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Cr_2O_4$	0,68	0,13	1,96	$Mn_{0,68}Zn_{0,13}Cr_{1,96}O_4$
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Cr_2O_4$	0,59	0,40	1,97	$Mn_{0,59}Zn_{0,40}Cr_{1,97}O_4$
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Cr_2O_4$	0,48	0,52	1,96	$Mn_{0,48}Zn_{0,52}Cr_{1,96}O_4$
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Cr_2O_4$	†	†	†	$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Cr_2O_4$
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Cr_2O_4$	0,31	0,67	1,92	$Mn_{0,31}Zn_{0,67}Cr_{1,92}O_4$
$Mn_{0,3}Zn_{0,7}Cr_2O_4$	0,15	0,88	1,90	$Mn_{0,15}Zn_{0,88}Cr_{1,90}O_4$
$Mn_{0,2}Zn_{0,8}Cr_2O_4$	0,13	0,91	1,91	$Mn_{0,13}Zn_{0,91}Cr_{1,91}O_4$
$Mn_{0,1}Zn_{0,9}Cr_2O_4$	†	†	†	$Mn_{0,1}Zn_{0,9}Cr_2O_4$
$ZnCr_2O_4$	†	0,11	1,85	$Zn_{0,11}Cr_{1,85}O_4$

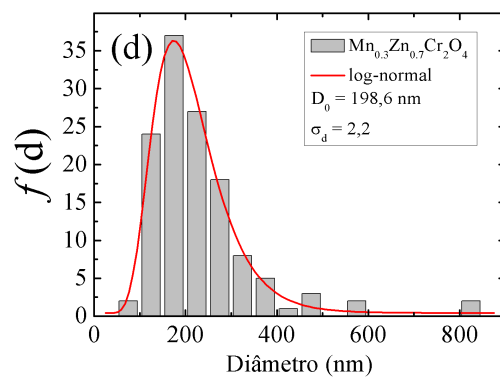
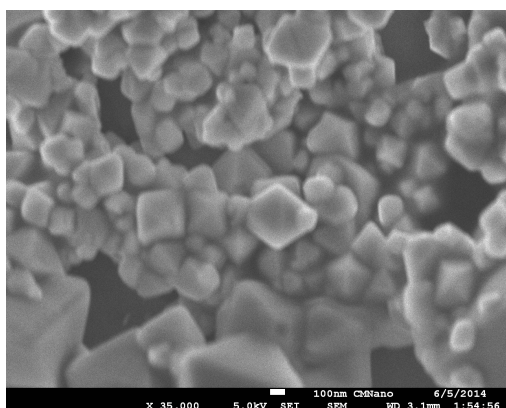
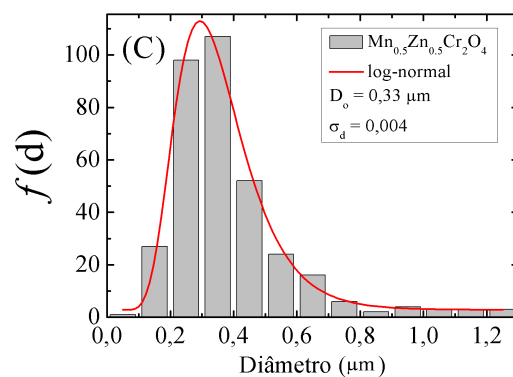
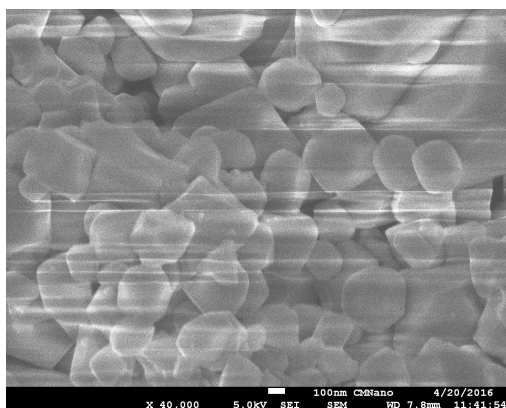
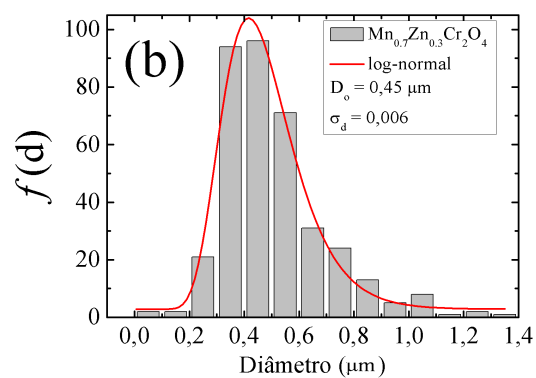
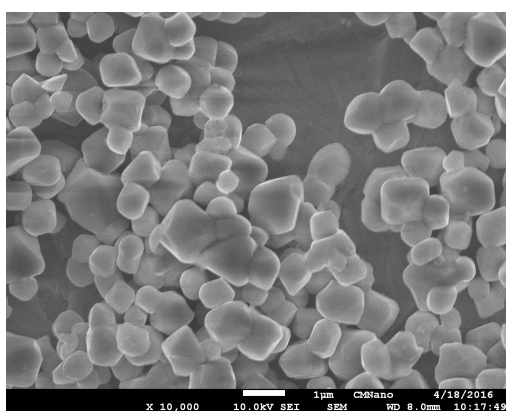
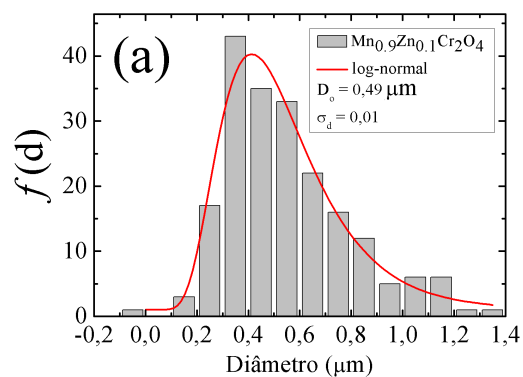
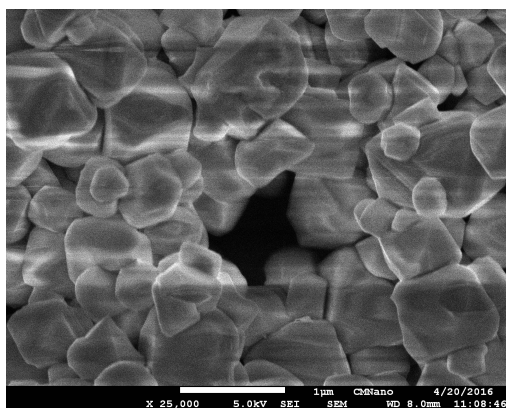
Uma vez que as fases desejadas em suas respectivas concentrações aproximadas foram obtidas para todas a série, a etapa seguinte foi estudar a morfologia das partículas, e confrontar os tamanhos dos cristalitos obtidos do Refinamento Rietveld com o tamanho das partículas observadas apartir das micrografias. A Figura 36 mostra as imagens obtidas por MEV para as mesmas

amostras discutidas acima. Observa-se que as partículas apresentam geometria não muito bem definida e não apresentam uma uniformidade de distribuição, ou seja, há a evidência experimental da presença de aglomerados, o que indica forte coalescência no sistema. Porém, a ocorrência de aglomerados torna-se mais evidente para pequenas concentrações do dopante (Zn) nas amostras, o que condiz com os resultados obtidos para os tamanhos de cristalito obtidos a partir dos dados medidos de difração de raios X. Já que a amostra $ZnCr_2O_4$ apresentou os melhores resultados relacionados a tamanhos e temperatura de calcinação. Os histogramas, mostrados na mesma figura, foram construídos através da medição de uma mostragem que variou de 200 à 600 partículas para cada amostra. Esses histogramas foram ajustados por uma função distribuição de tamanhos do tipo *log-normal* (página 25), sendo que os parâmetros diâmetro mediano e largura de distribuição de diâmetros, D_o e σ_d , obtidos no ajuste indicado na Figura 36. O erro percentual está relacionado com a resolução do microscópio.

Há discordância entre os resultados obtidos das micrografias e os obtidos por *DRX*, observa-se que o tamanho das partículas é diferente dos tamanhos de cristalitos obtidos dos dados de *DRX* para todas as amostras, porém apresentam uma certa dependência com a concentração de Zn, sendo observado uma diminuição clara do tamanho das partículas com o aumento do dopante. Estes resultados indicam que foi possível obter amostras com tamanho de partícula pequeno, porém a largura de distribuição apresenta uma considerável variação, sendo assim as amostras não apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas uniforme.

Nós estudamos as propriedades magnéticas da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ usando medidas de susceptibilidade magnética, coletadas nos modos *Zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC) sob um campo *DC* de 100 Oe como função da temperatura mostrando uma dependência da composição com a temperatura de ordem (T_C) definida como a temperatura onde $d\chi/dT$ possui um máximo (Figura 37 e da Tabela 9). T_C diminui com a substituição do Zn^{2+} . Além disto, as interações $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ que estão presentes em todas as composições, $Zn^{2+}-Cr^{3+}$ e interações $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ também ocorrem com a dopagem de zinco nas amostras [65].

A diminuição do T_C esta correlacionada com a diminuição do número de interações magnéticas. Isto acontece, provavelmente pelo fato que há um momento de compensação Zn^{2+} com o momento da sub-rede do Cr^{3+} . As medidas de magnetização revelam que a temperatura de transição possui uma forte dependência com a razão Mn/Zn nas transições da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. Há uma mudança no *cusp* das amostras com concentrações de $0,3 \leq x \leq 1,0$ indicando mudanças no



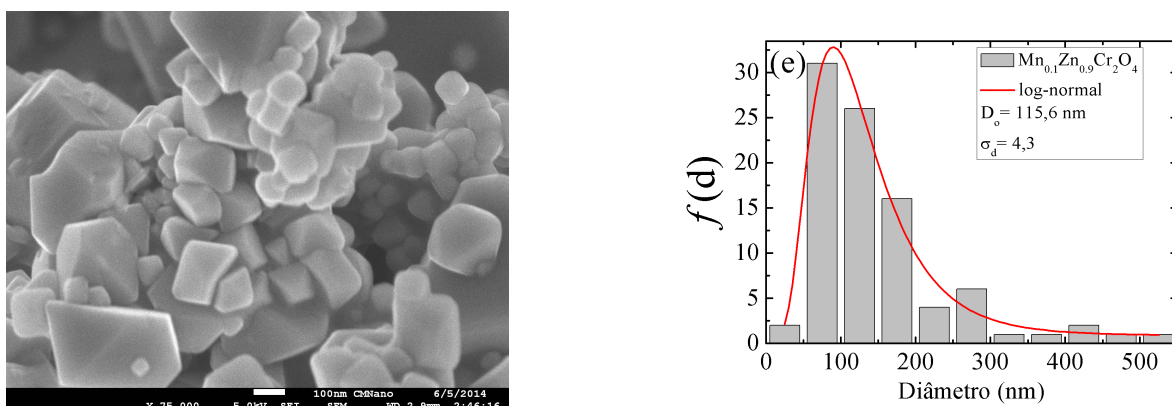


Figura 36 – Imagens SEM (a) $Mn_{0,9}Zn_{0,1}Cr_2O_4$, (b) $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Cr_2O_4$, (c) $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Cr_2O_4$, (d) $Mn_{0,3}Zn_{0,7}Cr_2O_4$ and (e) $Mn_{0,1}Zn_{0,9}Cr_2O_4$.

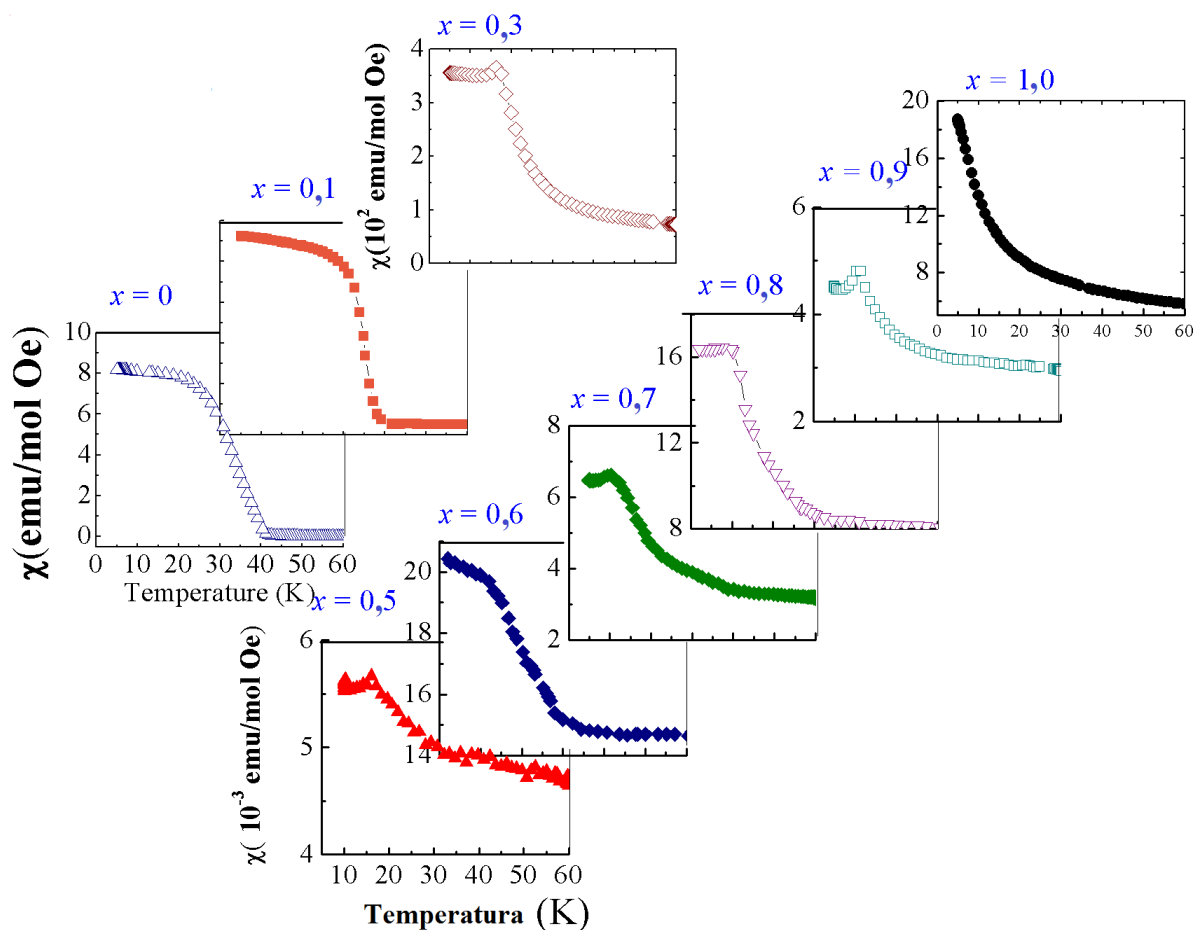


Figura 37 – Susceptibilidade magnética DC como função da temperatura da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ coletado a um campo magnético de 100 Oe (modo *Zero-field-cooled* (símbolos abertos) e *field-cooled* (símbolos fechados)).

grupo de estado magnético com o dopante Zn^{2+} . A variação descontínua da susceptibilidade *FC*

próximo de T_N no composto (Figura 37) demonstra um comportamento Antiferromagnético (AF).

Tabela 9 – Dados magnéticos da $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. μ_{eff} and θ_{CW} experimental obtidos das curvas de susceptibilidade no intervalo de temperatura de $150\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ pelo uso da equação de Curie–Weiss. T_C foi tomado onde a $\partial\chi/\partial T$ da temperatura tem um máximo. Valores μ_{eff} spin-only calculados são também apresentados.

x	μ_{eff} ($\mu_B, Expt.$)	μ_{eff} ($\mu_B, Calc.$)	θ_{CW} (K)	T_C (K)	f
$MnCr_2O_4$	6,36	8,06	-273	43	5,8
$x = 0,1$	2,53	7,84	37	35	1,1
$x = 0,3$	3,24	7,38	-16	16,5	0,9
$x = 0,5$	6,77	6,89	-433	16	27
$x = 0,7$	3,24	6,36	-15	13,5	1,1
$x = 0,9$	2,54	5,78	-38	13,2	2,9
$ZnCr_2O_4$	3,90	3,87	-290	5	58

Entre 2 K e T_C o comportamento é aparentemente vidro de spin, evidenciado pela irreversibilidade nas curvas *ZFC* e *FC* (Figura 38), porém as medidas de susceptibilidade magnética AC descartam esta possibilidade por não termos observado algum deslocamento nas curvas com a presença das diversas frequências aplicadas, temos que acima desta temperatura a susceptibilidade diminui seguindo a lei de Curie-Weiss a partir de 70 K. Observamos que para todas as concentrações do dopante de *Mn* não obtivemos ordenamento magnético de curto alcance na série. Na Figura 38 é mostrado a dependência com a temperatura da susceptibilidade dc do óxido $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) sob campos magnéticos dc de 1000 Oe, 500 Oe e 100 Oe. As medidas foram realizadas nos procedimentos *ZFC* e *FC* e observa-se que abaixo de temperatura crítica de transição, aproximadamente 40 K as curvas são irreversíveis, indicando o início do estado de ordem ferrimagnética sendo definida como sendo a temperatura na qual as curvas *ZFC* e *FC* colapsam ou seja onde *ZFC* inicia uma queda para baixas temperaturas, comportamento que reforça a ordem de longo alcance, também observamos que a susceptibilidade tem o comportamento de um material ferrimagnético típico para todas as concentrações. À medida que o campo cresce a curva *ZFC* se torna mais arredondada e mais próxima da curva *FC*.

Podemos observar claramente que a temperatura crítica na susceptibilidade magnética para as amostras com $0 \leq x \leq 1$ seguem um deslocamento praticamente linear com a dopagem (Figuras 37 e 38, Tabela 9). Estas sugerem uma região de coexistência de fase, que pode ser melhor observado no diagrama proposto na Figura 43 que será discutido na última parte desta subseção. Esta região tem uma coexistência de interações de longo alcance, as quais são conectadas com um

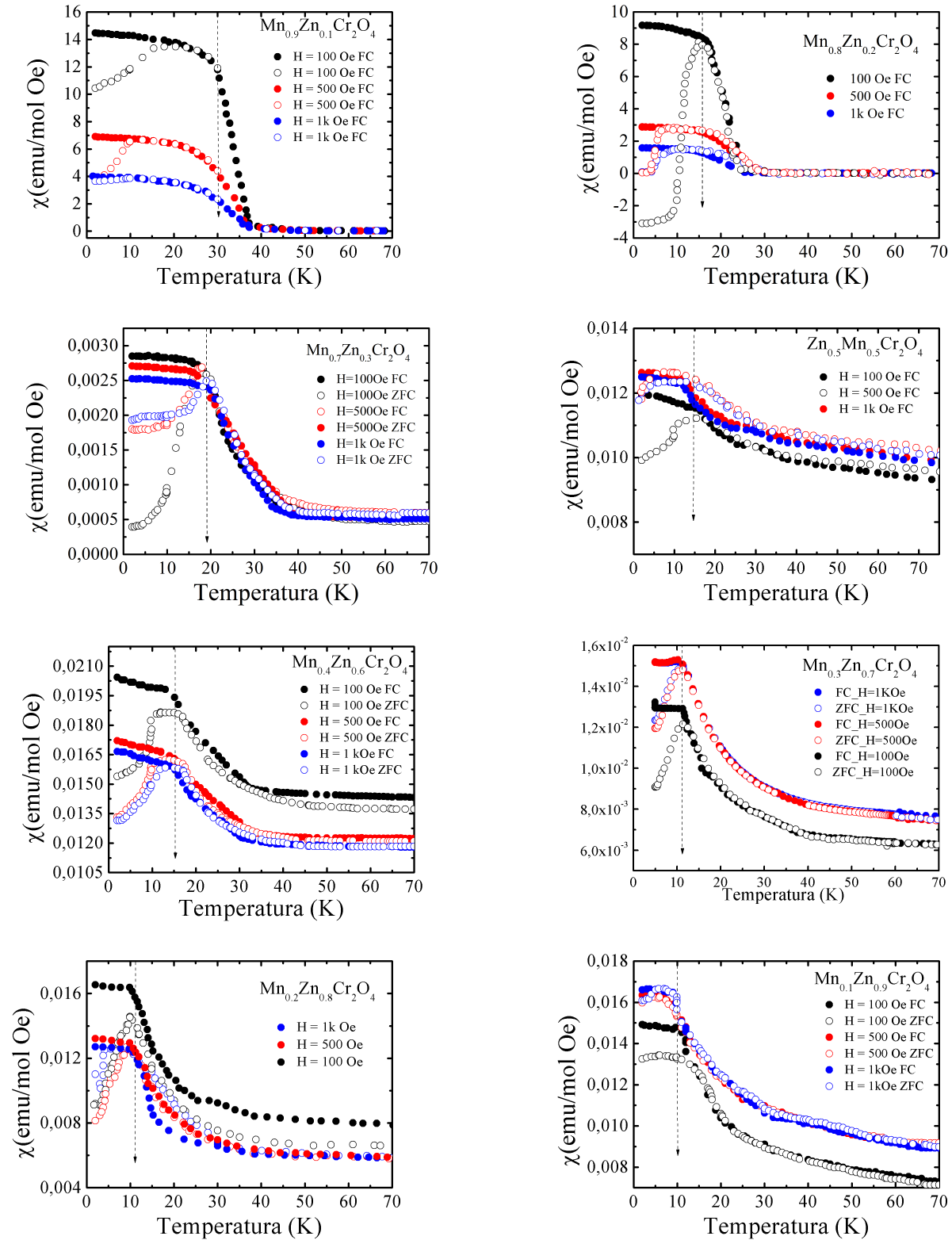


Figura 38 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade nos procedimentos ZFC e FC do $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) para campos de 1000, 500 e 100 Oe.

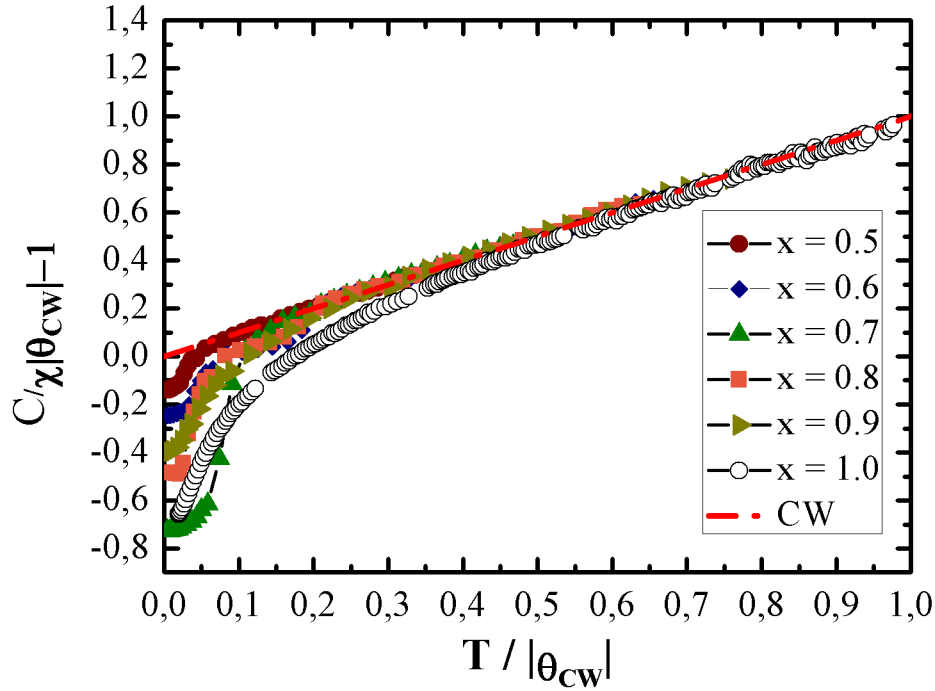


Figura 39 – Curva normalizada do inverso da susceptibilidade magnética coletada no modo *field-cooled* da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ obtidos em um campo de 0.1 T, como função de $T/|\theta_{CW}|$.

ordenamento antiferromagnético, a outro ordenamento ferrimagnético. A susceptibilidade magnética para altas temperaturas pode ser ajustada com a equação da lei de Curie–Weiss (CW) para obter o momento efetivo paramagnético (μ_{eff}) e θ_{CW} . A constante de Curie (C) relaciona-se com o momento paramagnético efetivo segundo $\mu_{eff} = \sqrt{3KB_C/NA}$. Onde θ_{CW} é uma medida de grande importância para entender a natureza das interações magnéticas. Um gráfico do inverso da susceptibilidade na escala normalizada, como mostrado na equação (6.13) simplifica a comparação do comportamento magnético nos compostos, onde interações magnéticas envolvem de forma significativa uma relação tipo [65]:

$$\frac{C}{\chi |\theta_{CW}|} + \text{sgn}(\theta_{CW}) = \frac{T}{|\theta_{CW}|}. \quad (6.13)$$

O inverso da Susceptibilidade magnética realizado de acordo com a equação (6.13) usando valores obtidos do ajuste com a lei de Curie–Weiss para dados de susceptibilidade a altas temperaturas $140 K \leq T \leq 300 K$ são apresentados na fig. 39.

A normalização da curva do inverso da susceptibilidade magnética CW para a série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ adquirida em um campo de 0.1 T, como função da temperatura $T/|\theta_{CW}|$, são apresentados na Fi-

gura 39. A linha pontilhada vermelha representa o comportamento ideal da lei de Curie–Weiss (CW). O χ^{-1} segue um comportamento hiperbólico, bem característico de compostos ferrimagnéticos [65]. A temperatura de Curie paramagnética assintótica obtida pela extrapolação da curva χ^{-1} usando nossos dados e aplicando a Lei de Curie–Weiss, Θ_{CW} , são apresentados na Tabela 9. Da inclinação foi possível obtermos o momento magnético de toda a série (μ_{eff}). O esperado para o valor do momento magnético efetivo seria uma diminuição com a concentração de Zn^{2+} . Entretanto, surpreendentemente observamos um comportamento não linear do μ_{eff} com o dopante Zn^{2+} . Provavelmente interações de curto alcance são desenvolvidas no regime paramagnético com o enriquecimento de Zn^{2+} na amostra, levando a uma subestimação do momento efetivo do *baixo spin*.

Nós observamos que no intervalo de $0,5 \leq x \leq 1,0$, a susceptibilidade segue o comportamento da lei de $T \ll |\theta_{CW}|$ e em T_C tendo um desvio positivo do ideal CW comportamento visto claramente na figura. Compostos com $x = 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9$ e 1 possuem desvio negativo em comparação ao comportamento ideal CW em temperaturas próximas de $|\theta_{CW}|$. Todos os outros dados pontuais podem ser visto claramente. Nos acreditamos que este desvio negativo em comparação ao comportamento ideal CW na série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ com $0,5 \leq x \leq 1,0$ onde $(|\theta_{CW}|/T) \geq 1$ indica a presença de interações descompensadas de curto alcance próximo de T_C (Figura 39)[67].

A normalização da curva CW é uma indicação direta de frustração magnética. $\frac{|\theta_{CW}|}{T_C}$ é o parâmetro padrão de frustração (f). O surgimento de ordem de longo alcance é evidenciado quando $|\theta_{CW}|/\overline{T} \ll 10$ é um sinal de forte frustração [21]. O característico antiferromagnético geometricamente frustrado, $ZnCr_2O_4$ [63], mostra um alto índice de frustração (Figura 40, Tabela 9).

Dados magnéticos da série são apresentados na Tabela 9 e plotados na Figura 40. O esperado era um aumento no momento magnético efetivo com o diminuição da concentração de Zn^{+2} , no intervalo de $0,5 \leq x \leq 1,0$. Entretanto, observamos um aumento no μ_{eff} com o dopante Zn^{+2} em uma proporção não esperada. Nos analisamos que isto acontece devido a interações de curto alcance desenvolvidas no regime paramagnético com o enriquecimento de Zn^{+2} nas amostras levando a um inesperado momento magnético efetivo. Fortes interações $B \rightleftharpoons B$ no $MnCr_2O_4$ renderiam os grandes valores de θ_{CW} medidos. Possivelmente, a adição do íon não-magnético de Zn^{+2} no sítio do $MnCr_2O_4$ perturbará a $B \rightleftharpoons B$ contribuindo de forma mais fraca nas interações com as amostras dopadas Zn^{+2} .

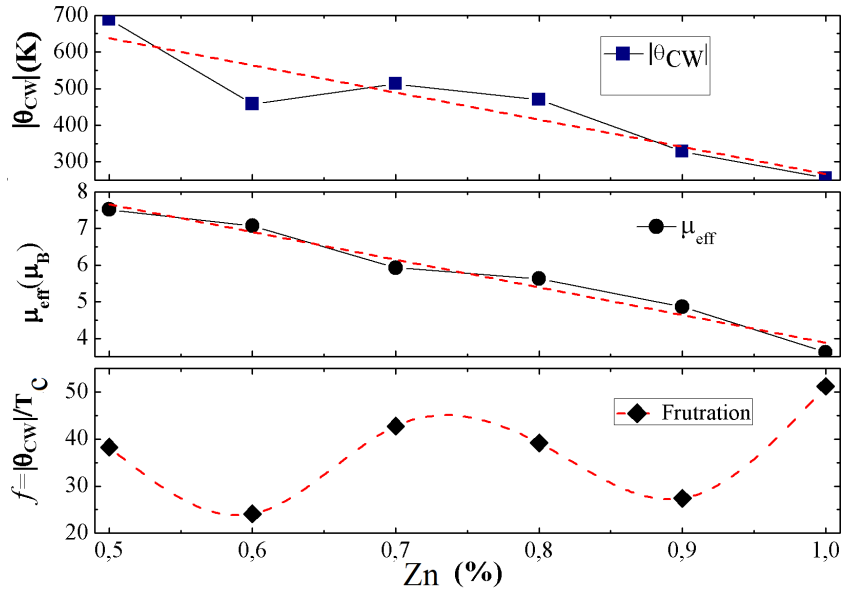


Figura 40 – Evolução das propriedades magnéticas da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ no intervalo de $0,5 \leq x \leq 1,0$.

A diminuição do T_C com a concentração de Zn^{+2} concentração, no intervalo de $0.5 \leq x \leq 1.0$, aliado com a diminuição da temperatura de ordem teórica (θ_{CW}) resulta em uma drástica diminuição do parâmetro de frustração com o enfraquecimento com Zn^{+2} , tornando estes praticamente sem frustração. Em concordância com estudos similares realizados por Melot e também Yan [65, 66], nós consideramos que a frustração é fortemente *quenched* com a adição de spins na subrede A.

Interações aleatórias em *spins glass* resultam em alta irreversibilidade dinâmica no estado magnetizado, a qual pode ser observada por medidas de susceptibilidade AC. Um comportamento comum dos vidros de spin é uma dependência com a frequência na temperatura de transição magnética. A Figura 41 mostra as medidas de dependência com a frequência da susceptibilidade da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ para as maiores concentrações do dopante Zn^{+2} , ressaltamos que a Figura 41(b), e um resultado obtido em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa, sendo este resultado de uma amostra *bulk*, reportado na dissertação de Buzinarro [68].

O pico agudo em T_N é associado com uma transição antiferromagnética, a ausência de frustração é aparente para todo o sistema nas medidas com a frequência para $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. Além disso, não observamos nenhuma mudança na curva de susceptibilidade com a frequência, desconsiderando assim algum comportamento vidro de spin.

Estas medidas juntamente com as medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura da série coletadas sobre um campo *DC*, providenciam boas evidências para uma região de

coexistência mista de ordem ferrimagnética e antiferromagnética na composição do composto.

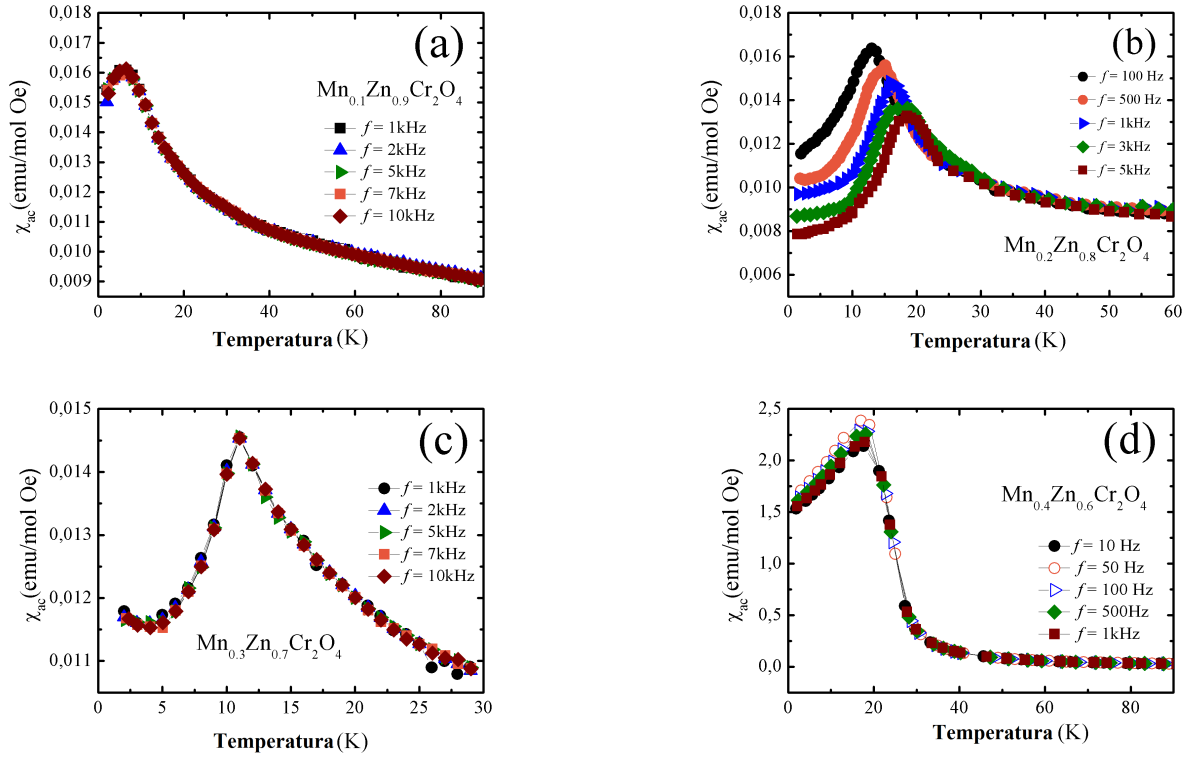


Figura 41 – Susceptibilidade Magnética ac da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. A temperatura de ordem magnética de ambos os compostos é independente da frequência. Destacamos a temperatura aproximada de ordenamento magnético.

A Fig. 42 mostra as curvas $M - H$ da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ com diferentes concentrações de Zinco. As curvas foram coletadas na temperatura de 5 K. O comportamento linear das curvas $M(H)$ indicam que a série tem uma natureza tipicamente antiferromagnética, nas amostras com $x \leq 0,6$. O momento de saturação magnética (M_S) da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ foi estimado da extrapolação linear para altos campos $M(H)$, onde M é determinado no ponto em que intersecta o eixo de valor $H = 0$. A ordem antiferromagnética persiste nas amostras com $x \leq 0,6$. No entanto, a coercividade surge nas amostras com $0,7 \leq x \leq 1,0$, onde temos uma ordem tipicamente ferrimagnética em nossa série.

Além disso, as curvas de histerese mostram claramente as duas ordens magnéticas presentes na série, uma região de ordem antiferromagnética e outro intervalo de ordem ferrimagnética. A interface Antiferromagnética - Ferrimagnética é evidenciada pelo aspecto visual de coercividade e mudança das histereses [69, 70], bem claramente observado nas amostras com $0,7 \leq x \leq 1,0$. O

limite entre as regiões *AF* e *FI*, nós propomos que a disposição de spins em *cluster* na interface *FI-AF* contribui para o surgimento da coercividade [67].

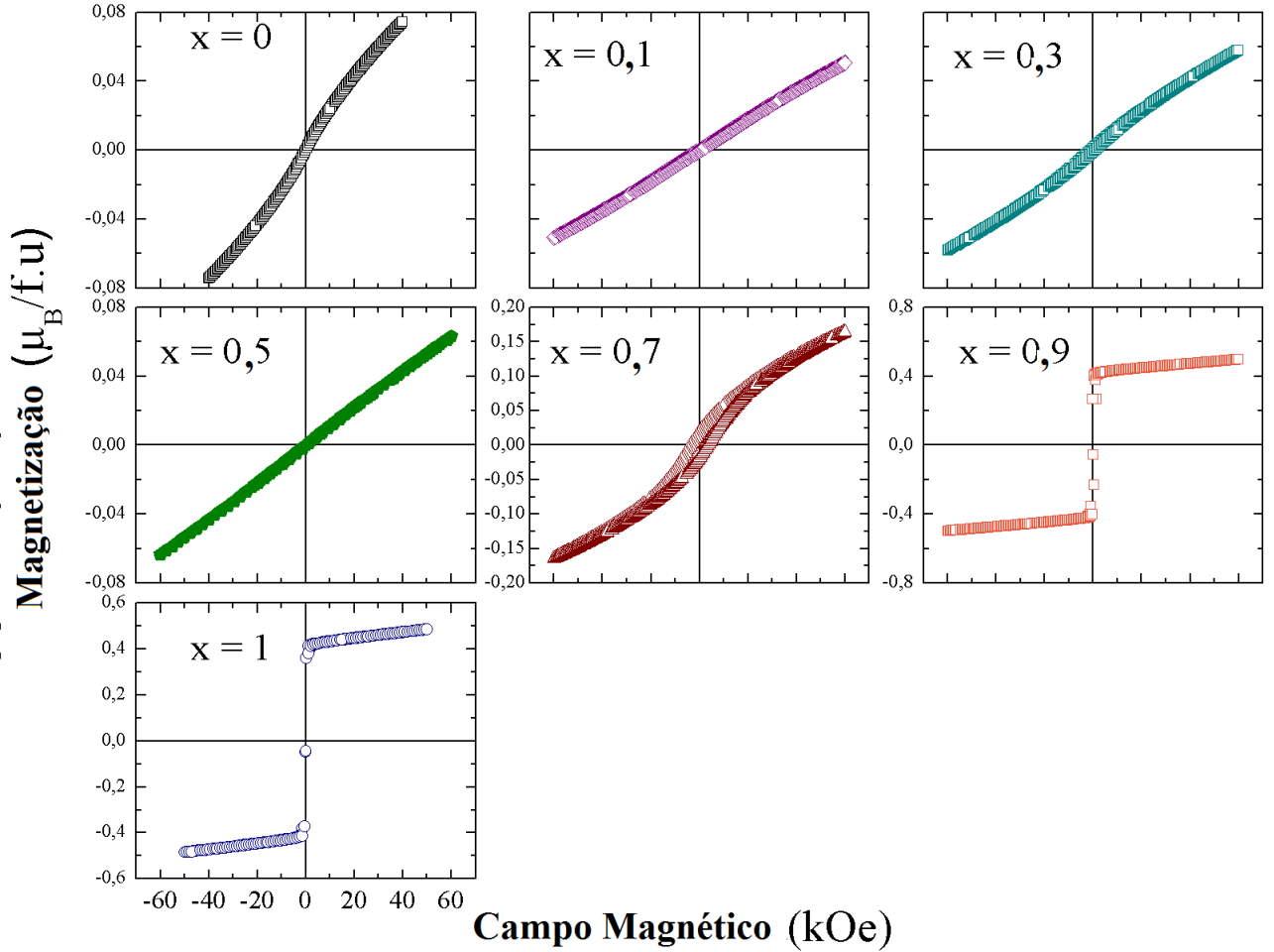


Figura 42 – Curvas isotermas de magnetização versus o campo magnético dos diferentes compostos da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$, medidas em 5 K exceto para a amostra com $x = 0,5$ onde foi medido em 7 K.

A figura 43 mostra o diagrama de fase para a série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ obtidos pela combinação da transição de ordem magnética e medidas de dependência da magnetização com o campo para os vários compostos deste estudo. A temperatura de transição obtida a partir da susceptibilidade magnética medida em ambos os modos, *AC* e *DC*, são usadas para demarcar a fronteira de fase. Neste diagrama para os compostos com $x \leq 0,6$, o ordenamento apresentado é antiferromagnético (*AF*) próximo de T_N . Para os compostos com $0,7 \leq x \leq 0,9$, o magnetismo evolui da ordem antiferromagnética para a ordem ferrimagnética e para x maior que 0,6, o ordenamento é amplamente ferrimagnético (*FI*), embora não seja do tipo de Néel. As duas fronteiras de transição nas

amostras $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Cr_2O_4$ e $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Cr_2O_4$ são claramente indicadas no diagrama Fig.43 (linha pontilhada). Na amostra com $x \leq 0,6$ é desenvolvido o ferrimagnetismo, como indicado de forma similar nas dependências da magnetização com a temperatura e campo magnético na amostra pura $MnCr_2O_4$. Todos os compostos são paramagnéticos acima da temperatura de transição.

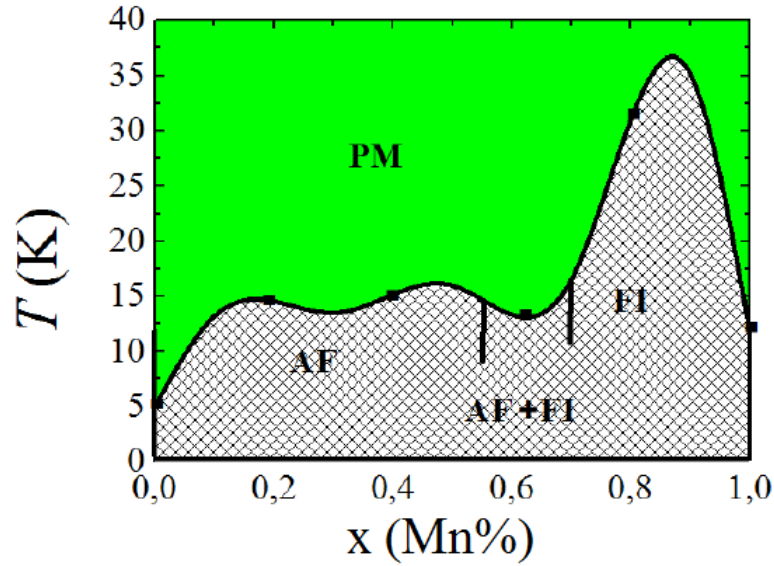


Figura 43 – Diagrama de fase sugerido para as amostras da série $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1) baseados nas medidas de susceptibilidade e magnetização. A fronteira entre as duas regiões relacionados a ordens distintas são claramente indicados nos intervalos de $x \leq 0,6$ e $0,7 \leq x \leq 1,0$ no diagrama de fase.

6.3.2 Sistema $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$

Amostras da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ foram preparadas segundo a metodologia da pg.38 e tratadas termicamente a 1000°C , sendo estas inicialmente caracterizadas por medidas de difração de Raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 44 apresenta as intensidades calculadas pelo refinamento Rietveld, e as respectivas intensidades experimentais. Dos padrões de Difração de Raios X observamos claramente a evolução de duas regiões de fases diferentes: tetragonal e cúbica. Os valores dos parâmetros de rede e diâmetro médio de partículas são listados na Tabela 10. Observamos uma boa concordância dos parâmetros obtidos com o que se tem na literatura [45].

O diâmetro médio dos cristalitos foram estimados apartir da linha fronteira dos dados de difração de Raios X usando a formula de Scherrer. O diâmetro médio das amostras da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$

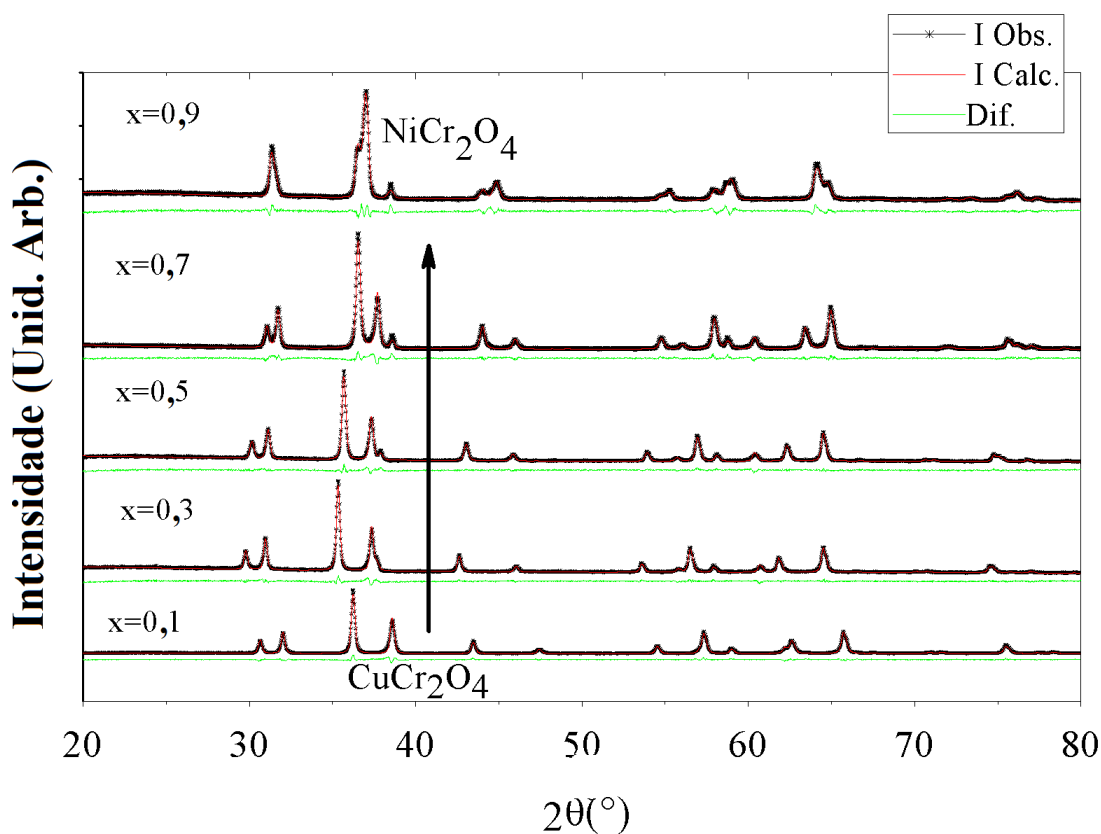


Figura 44 – Padrões de DRX e refinamento rietveld da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1) sintetizada em 1000 °C.

foram calculados dos valores obtidos dos picos nos planos espaciais (112), (211) and (202) para a região tetragonal ($0 \leq x \leq 0,9$) e demais valores dos picos nos planos espaciais (220), (311) e (440) para a região cúbica ($0,9 \leq x \leq 1$).

Tabela 10 – Diâmetros médio das partículas (em nanômetros) e constantes de redes da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ estimados do método de Rietveld.

x	Estrutura cristalina	Diâmetro médio	P.R. (Å) $a=b \neq c$	Volume de célula Å ³
$CuCr_2O_4$	Tetragonal	18,0	6,022 • 7,789	572,549
$x = 0,1$	Tetragonal	33,0	6,001 • 7,863	283,191
$x = 0,3$	Tetragonal	50,0	5,998 • 7,883	283,605
$x = 0,5$	Tetragonal	41,0	5,977 • 7,957	284,262
$x = 0,7$	Tetragonal	38,0	5,933 • 8,041	283,057
$x = 0,9$	Tetragonal	25,0	5,820 • 8,374	283,621
$NiCr_2O_4$	Cúbica	21,0	8,304 • — —	572,540

Na Tabela 11 podemos observar todos os resultados de fluorescência de Raios X para a série , onde temos as concentrações estimadas por estequiometria e as concentrações reais dos resultados

de FRX, notamos que as concentrações estimadas e reais estão bem próximas uma das outras. Esses dados foram confirmados na difração de raios X (Fig. 44). Do alinhamento da série na Figura 45, foi possível observar de forma clara a evolução dos picos dos elementos Cu \rightarrow Ni, respectivamente. Este resultado esta em concordância com os resultados obtidos a partir da análise de difração de Raios X, que mostram a evolução da estrutura cristalina das amostras.

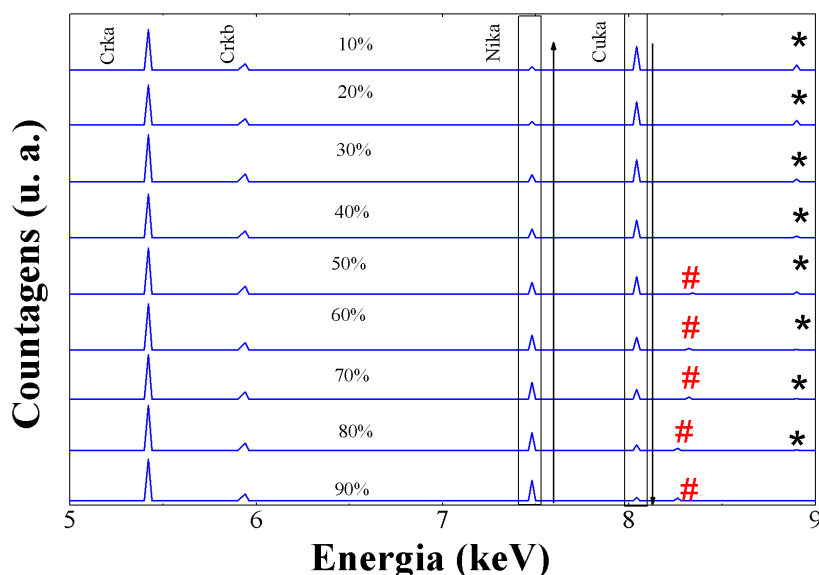


Figura 45 – Padrões de EDS para o sistema $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ com a evolução dos picos Nika e Cuka obtido.

Tabela 11 – Concentrações obtidas apartir de Fluorecência de Raio X da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$

Amostra	Cu(Mols)	Ni (Mols)	Cr (Mols)	Fórmula Real
$CuCr_2O_4$	1,14	†	1,83	$Cu_{1,14}Cr_{1,83}O_4$
$Cu_{0,9}Ni_{0,1}Cr_2O_4$	0,92	0,09	1,97	$Cu_{0,92}Ni_{0,09}Cr_{1,97}O_4$
$Cu_{0,8}Ni_{0,2}Cr_2O_4$	0,78	0,20	2,00	$Cu_{0,78}Ni_{0,20}Cr_{1,97}O_4$
$Cu_{0,7}Ni_{0,3}Cr_2O_4$	0,72	0,28	1,96	$Cu_{0,72}Ni_{0,28}Cr_{1,96}O_4$
$Cu_{0,6}Ni_{0,4}Cr_2O_4$	0,62	0,40	1,96	$Cu_{0,62}Ni_{0,40}Cr_{1,96}O_4$
$Cu_{0,5}Ni_{0,5}Cr_2O_4$	0,54	0,50	1,94	$Cu_{0,54}Ni_{0,50}Cr_{1,94}O_4$
$Cu_{0,4}Ni_{0,6}Cr_2O_4$	0,44	0,61	1,94	$Cu_{0,44}Ni_{0,61}Cr_{1,94}O_4$
$Cu_{0,3}Ni_{0,7}Cr_2O_4$	0,35	0,72	1,91	$Cu_{0,35}Ni_{0,72}Cr_{1,91}O_4$
$Cu_{0,2}Ni_{0,8}Cr_2O_4$	0,22	0,80	1,97	$Cu_{0,22}Ni_{0,80}Cr_{1,97}O_4$
$Cu_{0,1}Ni_{0,9}Cr_2O_4$	0,12	0,93	1,92	$Cu_{0,12}Ni_{0,93}Cr_{1,92}O_4$
$NiCr_2O_4$	†	1,06	1,92	$Ni_{1,06}Cr_{1,92}O_4$

A Figura 46, mostra em seu lado esquerdo a representação das imagens de nossa série e os respectivos histogramas do lado direito. Da imagem Fig.46 podemos ver que as partículas são aproximadamente esféricas, no canto dos histogramas estão apresentados o diâmetro médio das partículas (D_o) e a dispersão (σ_d), respectivamente. De uma forma geral, é observado em todas as imagens, a presença de pequenas partículas, porém a distribuição de tamanhos não é uniforme, e há fortes indícios de coalescência, características que como veremos estão em concordância com os dados de difração de raios X e se refletem nos resultados de magnetização.

Nós investigamos as propriedades do composto $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ usando medidas de susceptibilidade magnética *DC* e *AC*, utilizando o magnetômetro *PPMS*. Tais medidas revelam que a temperatura de transição magnética muda com a razão Cu/Ni (Figura 47) e observamos que para $0,7 \leq x \leq 1,0$ temos duas temperaturas de ordem magnética, uma correspondente as componentes de ordem ferrimagnética e outra as componentes de ordem antiferromagnética. As medidas de susceptibilidade magnética nas condições com o campo (*FC*) e a campo zero (*ZFC*) como função da temperatura são mostradas na figura 47. A transição ferrimagnética é claramente observada no processo *FC* e a temperatura de transição (T_C), definida pelo máximo de χ/dT da curva *FC* (ver Tabela 12). T_C aumenta com a substituição do Cu^{2+} . Além disso, as interações $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ que estão presentes em todas as composições, $Cu^{2+}-Cr^{3+}$ e interações $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ também ocorrem com o dopagem de cobre nas amostras [65]. O aumento do T_C está correlacionada com a aumento do número de interações magnéticas. Isto acontece, provavelmente pelo fato que há um momento de compensação Cu^{2+} com o momento da sub-rede do Cr^{3+} . Há uma mudança no pico da curva $M(T)$ nas amostras com concentrações de $0,7 \leq x \leq 1,0$ indicando mudanças no estado magnético com o dopante Ni^{2+} . A temperatura de Curie paramagnética assintótica obtida pela extrapolação do ajuste linear com a lei de Curie, juntamente com o momento magnético experimental dos compostos e o momento efetivo calculado são listados na Tabela 12 para as respectivas amostras. A variação descontínua da susceptibilidade *FC* próximo de T_N no composto (Figura 47) demonstra um comportamento Ferrimagnético (*FI*).

Podemos observar duas temperaturas críticas na susceptibilidade magnética para as amostras com $x \leq 0.7$ (Figura 47, Tabela 12). Estas sugerem a presença de dois tipos diferentes de interação de longo alcance, as quais são conectadas com uma componente de ordem antiferromagnética, e a outra componente de ordem ferrimagnética.

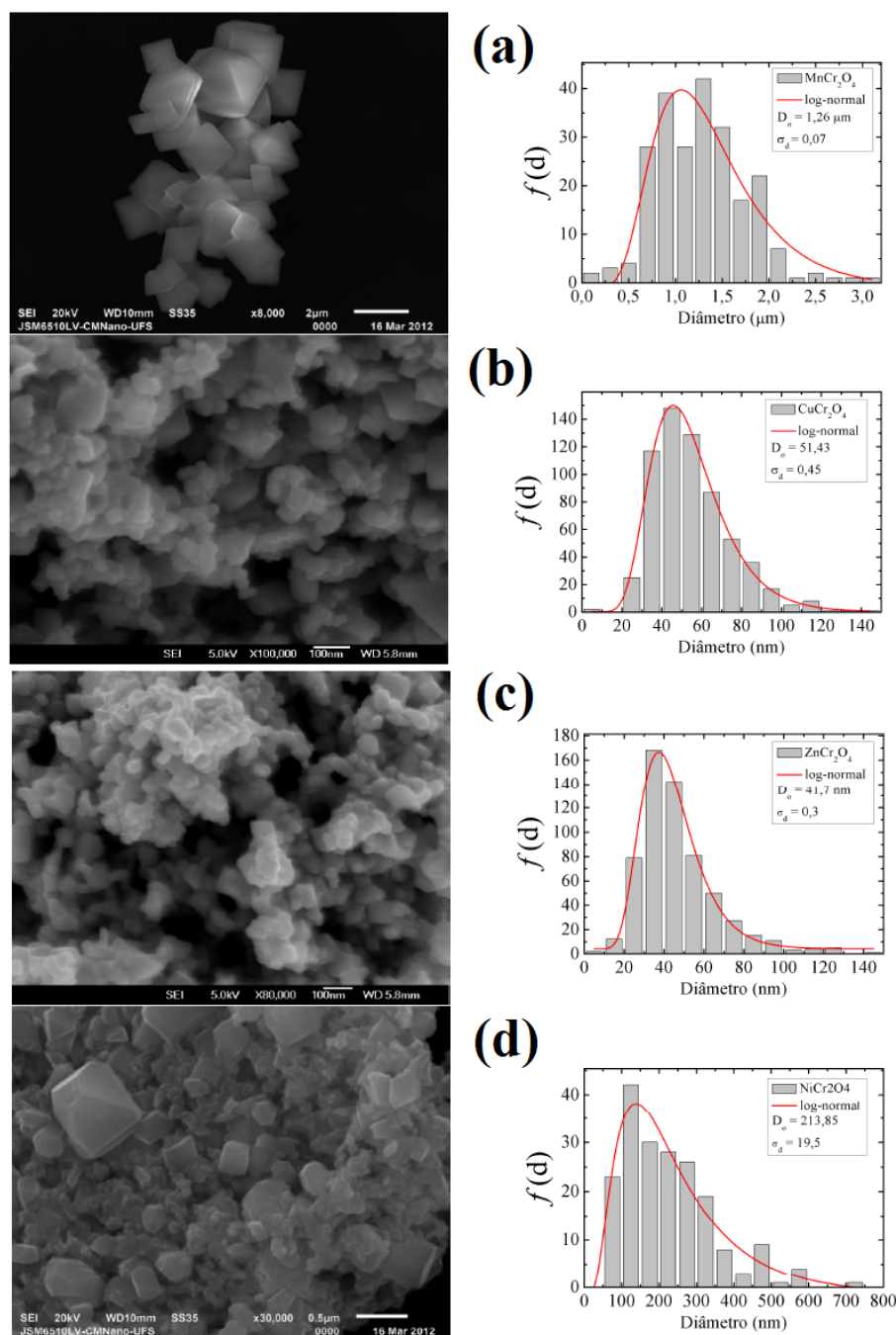


Figura 46 – Imagens de MEV das amostras: (a) $Cu_{0,9}Ni_{0,1}Cr_2O_4$, (b) $Cu_{0,7}Ni_{0,3}Cr_2O_4$, (c) $Cu_{0,5}Ni_{0,5}Cr_2O_4$, (d) $Cu_{0,3}Ni_{0,7}Cr_2O_4$ e (e) $Cu_{0,1}Ni_{0,9}Cr_2O_4$. Cada imagem tem seus respectivos histogramas, informando seus diâmetros médios e distribuição de tamanhos, provenientes do ajuste com a função log-normal. A barra de escala corresponde a 100 nm para todas as imagens.

Todos os compostos em baixas temperaturas mostram ordenamento ferrimagnético. T_C diminui e a magnetização aumenta com o aumento da quantidade de Ni . Acreditamos que isto corresponde ao fato do Ni^{2+} possuir dois pares de elétrons desemparelhados enquanto o Cu^{2+} possui somente

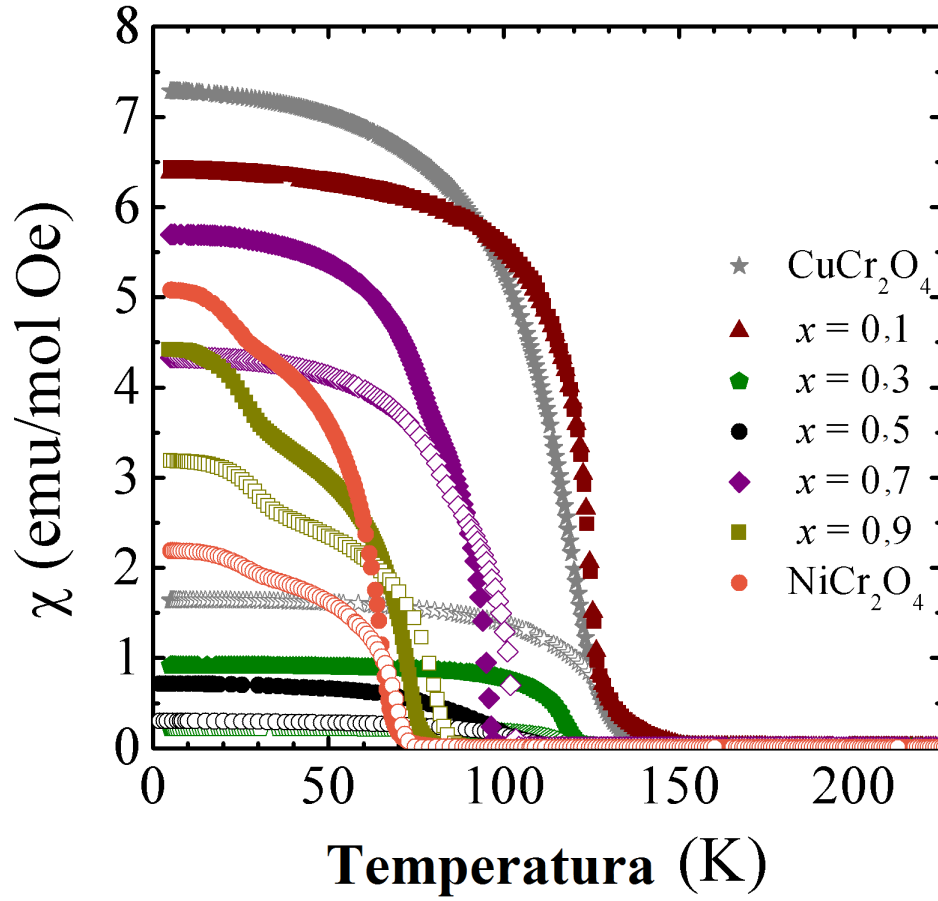


Figura 47 – Susceptibilidade magnética DC coletados no modos Zero-field-cooled (símbolos abertos) e field-cooled (símbolos fechados) da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ como função da temperatura em um campo magnético de 100 Oe.

Tabela 12 – Dados magnéticos da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$. Os dados de susceptibilidade magnética experimentais μ_{eff} e θ_{CW} obtidos da curva de susceptibilidade no intervalo de temperatura de $150\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ pelo uso da equação da Curie–Weiss. T_C foi tomado onde a derivada da susceptibilidade pela temperatura $\partial\chi/\partial T$ possui um máximo. Os valores calculados para o baixo spin μ_{eff} também são apresentados.

x	$\mu_{eff} (\mu_B, Expt.)$	$\mu_{eff} (\mu_B, Calc.)$	$\theta_{CW} (K)$	$T_C (K)$
$CuCr_2O_4$	4,60	5,74	-76	122
$x = 0,1$	4,10	5,50	-25	125
$x = 0,3$	3,69	5,55	-134	117,2
$x = 0,5$	3,65	5,61	-357	108,3
$x = 0,7$	4,95	5,66	-285	83,4 - 102
$x = 0,9$	3,30	5,71	-648	30,4 - 81,2
$NiCr_2O_4$	5,40	6,16	-523	26 – 69

um. A observação de dois intervalos nas curvas com $0,7 \leq x \leq 1,0$ podem ter origem em diferentes temperaturas de ordenamento dos íons das subredes, que também associamos as duas componentes

de ordem (FI e AF), em boa concordância com trabalhos *bulk*[45, 59].

O θ_{CW} é uma medida de forte importância para entender a natureza das interações magnéticas, tem-se um momento efetivo (μ_{eff}) de $5.40 \mu_B$ por fórmula unitária para o $NiCr_2O_4$ e $4.60 \mu_B$ por fórmula unitária para o $CuCr_2O_4$. O μ_{eff} esperado do $NiCr_2O_4$ é de $6.16 \mu_B$ por fórmula unitária. Este valor é menor que o valor experimental determinado de $5.40 \mu_{eff}$ por fórmula unitária obtido do ajuste regime paramagnético do modelo de Curie-Weiss, podendo ser uma implicação de uma pequena contribuição orbital do momento medido. O μ_{eff} esperado do $CuCr_2O_4$, é de $5.74 \mu_B$ por fórmula unitária, maior que o valor experimental sugerindo uma provável correlação magnética no regime paramagnético. A temperatura de Curie-Weiss (Θ_{CW}) do $NiCr_2O_4$ é -523 K enquanto a do $CuCr_2O_4$ é 76 K. O índice de frustração ($|\Theta_{CW}|/T_C$) do $NiCr_2O_4$ é de aproximadamente 7.6 e o do $CuCr_2O_4$ é 0.6 indicando que o $NiCr_2O_4$ é um composto possivelmente frustrado. O sinal negativo do Θ_{CW} aliado com o baixo momento de saturação observado nas medidas das isotermas dependentes do campo estão consistentes com o ordenamento anti-colinear no $NiCr_2O_4$ e $CuCr_2O_4$ [71].

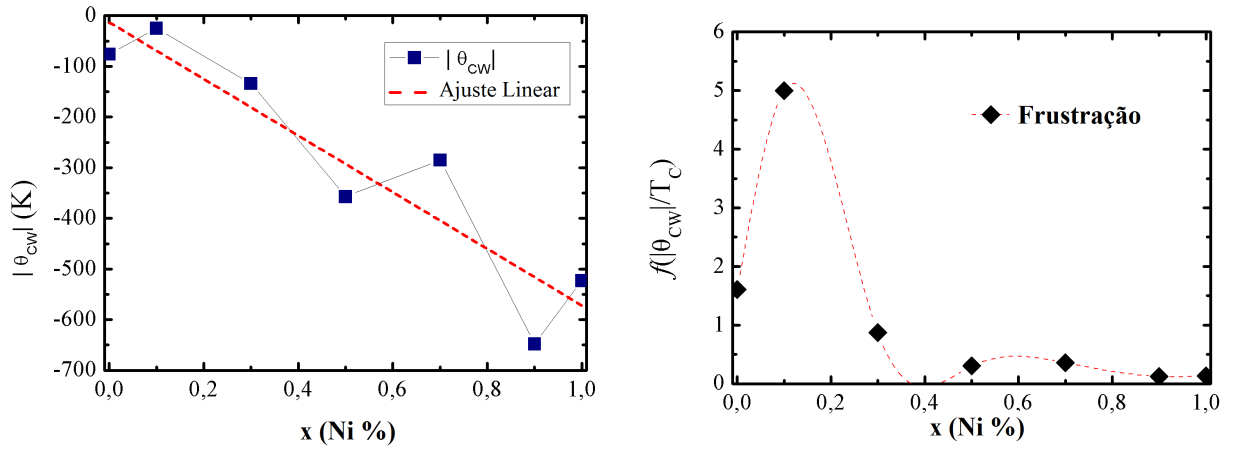


Figura 48 – Evolução das propriedades magnéticas da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ no intervalo de $0,5 \leq x \leq 1,0$. A linha pontilhada serve de guia para os olhos.

Dados magnéticos da série são apresentados na tabela 12 e plotados na Figura 48. O esperado para o valor do momento magnético efetivo seria um aumento com a concentração de Ni^{2+} . Entretanto, surpreendentemente observamos uma diminuição no μ_{eff} com o dopante Ni^{2+} . Provavelmente interações de curto alcance são desenvolvidas no regime paramagnético com o enriquecimento de Ni^{2+} na amostra, levando a uma subestimação do momento efetivo do *baixo spin*. Fortes interações $B \rightleftharpoons B$ no $CuCr_2O_4$ renderiam os valores de θ_{CW} medidos. Possivelmente, a adição do íon não-

magnético de Ni^{+2} no sítio do $CuCr_2O_4$ perturbará a $B \rightleftharpoons B$ contribuindo de forma mais fraca nas interações com as amostras dopadas Ni^{+2} .

A diminuição do T_C com a concentração de Ni^{+2} , no intervalo de $0,6 \leq x \leq 1,0$, aliado com a diminuição da temperatura de ordem teórica (θ_{CW}) e acompanhada da diminuição do parâmetro de frustração com o enriquecimento com Ni^{+2} , tornando estes praticamente sem frustração. Em concordância com estudos similares realizados por Melot e também Yan[65,66], nós consideramos que a frustração é fortemente *quenched* com a adição de spins na subrede A.

A Figura 49 mostra as medidas de dependência com a frequência da susceptibilidade da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$. O pico agudo em T_C é associado com uma transição ferrimagnética, a ausência de frustração é aparente para todo o sistema nas medidas com a frequência. Além disso, não observamos nenhuma mudança na curva de susceptibilidade com a frequência, desconsiderando assim algum comportamento vidro de spin. Estas medidas juntamente com as medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura da série coletadas sobre um campo DC, providenciam boas evidências para uma região onde temos uma proximidade das componentes ferrimagnética e antiferromagnética na série, que surge com o aumento do dopante no sistema.

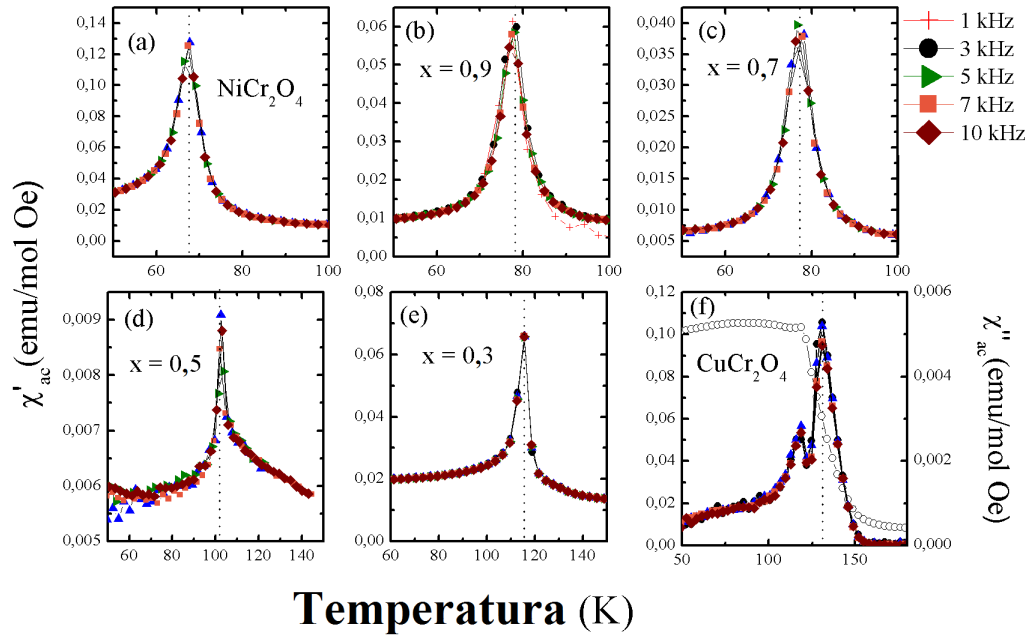


Figura 49 – Susceptibilidade magnética ac da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$. A Temperatura de ordenamento magnético de ambos os compostos é independente com a frequência. Nós realçamos o ponto alto, ao qual é a temperatura de ordem.

A Fig. 50 mostra as curvas $M - H$ da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$. As curvas foram coletadas na temperatura de 5 K. As isotermas indicam que a série tem uma natureza tipicamente ferrimagnética, as quais são caracterizados por um acentuado aumento de M , sendo composto de alto sinal de magnetização. O magnetização de saturação magnética (M_S) da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ foi estimado da extrapolação linear para altos campos $M(H)$, onde M é determinado no ponto em que intersecta o eixo de valor $H = 0$. A ordem ferrimagnética persiste nas amostras em todas as concentrações. No entanto, a coercividade desenvolve certo aumento nas amostras com $0,1 \leq x \leq 0,9$.

Além disso, as curvas de histerese são claramente assimétricas, e esta assimetria aumenta com o aumento do campo magnético aplicado. Esta assimetria pode ter origem do fato de nossos compostos apresentarem duas componentes de ordem magnéticas diferentes em cada uma das amostras, quando temos presente quantidades acima de ($x = 0,6$), do dopante, esta componente antiferromagnética funciona como uma pequena fase antiferromagnética no sistema, e esta disposição pode propiciar um efeito semelhante a *exchange-bias* o que originaria esta semelhança, este resultado é semelhante ao obtido pelo estudo de nanopartículas realizados no trabalho de Mantlikova *et al.* [72]. A interface onde temos ambas as componentes, Antiferromagnética - Ferrimagnética nas amostras é evidenciada da ampliação da coercividade e mudança das histereses [69, 70]. Visto de forma bem acentuada nas amostras com concentrações de $0,7 \leq x \leq 1,0$. Do limite entre as regiões *AF* e *FI*, nós propomos que os spins na casca das partículas apresentam-se em *cluster*, o que contribui para o aumento da coercividade [67].

Nos podemos montar o diagrama de fase magnética para a série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ apresentado na Figura 51 obtidos pela combinação da transição de ordem magnética e medidas de dependência da magnetização com o campo para os vários compostos deste estudo. A temperatura de transição obtida a partir da susceptibilidade magnética medida em ambos os modos, *AC* e *DC*, são usadas para certas anomalias nas curvas, que estão relacionadas ao surgimento de uma componente de ordem antiferromagnética no sistema. Neste diagrama para os compostos com $x \leq 0,6$, o ordenamento apresentado é ferrimagnético (*FI*) abaixo de T_C . Para os compostos com $0,6 \leq x \leq 0,9$, o magnetismo evolui para um estado com duas componentes, uma ferrimagnético e outra antiferromagnética. Na amostra para todas as concentrações do dopante foi apresentado um grande campo coercivo e foi descartado algum magnetismo vidro de spin nos compostos selecionados neste intervalo de estudo, pelos nossos resultados de susceptibilidade *AC*. Nas amostras $Cu_{0,3}Ni_{0,7}Cr_2O_4$ e $Cu_{0,1}Ni_{0,9}Cr_2O_4$ mostram as duas temperaturas de transição, relacionadas com as respectivas com-

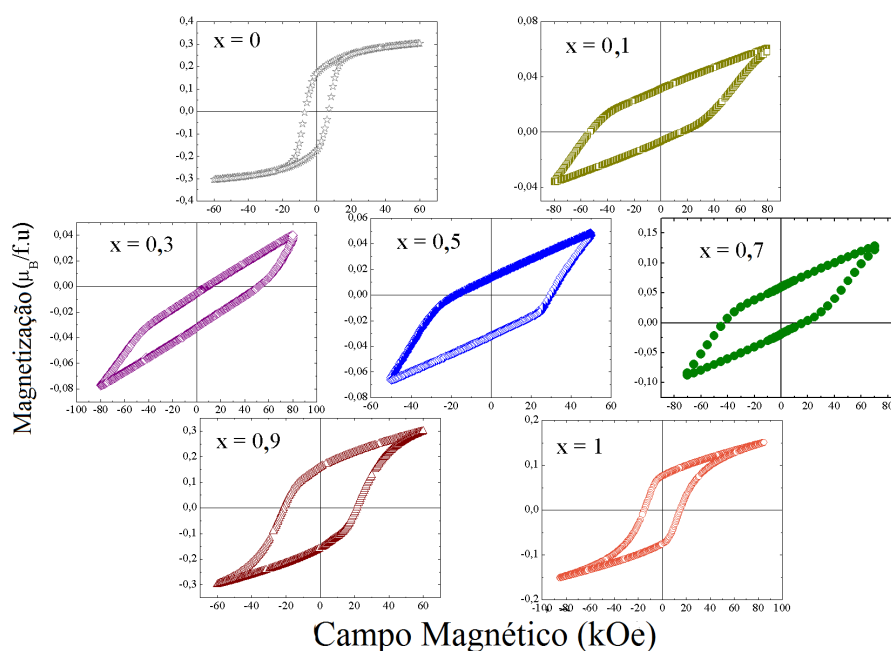


Figura 50 – Curvas de Isotermas magnéticas para diferentes concentrações da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$, medidas em 5 K.

ponentes, são claramente indicadas no diagrama Fig.51 (linha pontilhada). Todos os compostos são paramagnéticos acima da temperatura de transição.

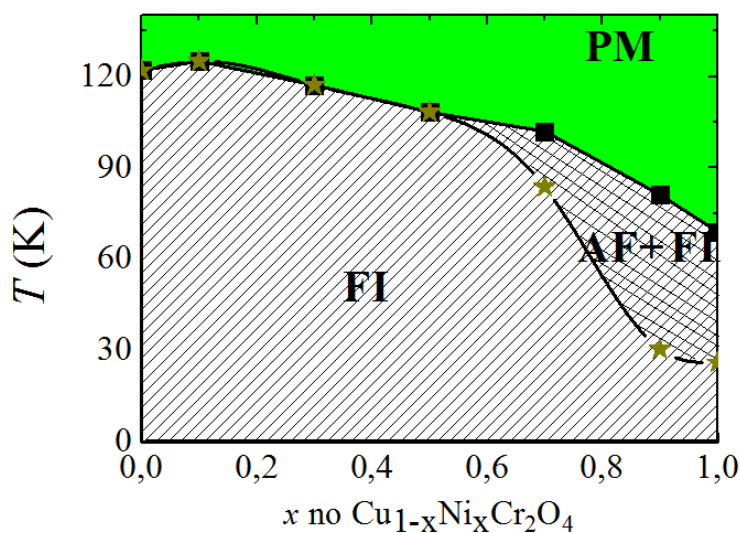


Figura 51 – Diagrama de fase magnética sugerido para as nanopartículas da série $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1) baseada em medidas de susceptibilidade e magnetização. Dois pontos críticos representando ordens magnéticas distintas são observados claramente no diagrama no intervalo $0.5 \leq x \leq 1.0$.

CAPÍTULO 7

Conclusões

7.1 Conclusões

As cromitas espinélias ACr_2O_4 ($A = \text{Zn, Mn, Cu e Ni}$) e os sistemas $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ e $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ foram produzidos pelo método de coprecipitação e caracterizados através das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raio X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas magnéticas.

Quanto aos resultados da síntese, podemos dizer que com o método de coprecipitação obtivemos bons resultados, e formação da fase única das amostras almejadas. Todos os compostos obtidos apresentam nanopartículas em sua composição, como pode ser confirmado nas medidas de microscopia eletrônica de varredura, porém obtivemos melhor uniformidade de tamanhos nanométricos de partículas para as amostras $ZnCr_2O_4$ e $CuCr_2O_4$, pois os tamanhos médios de suas partículas calculados a partir imagens MEV e tamanhos médios de cristalitos calculados pela equação de Scherrer nos forneceram valores semelhantes, abaixo de 30nm.

As análises das micrografias obtidas via MEV indicam que as partículas de $ZnCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $CuCr_2O_4$ e $NiCr_2O_4$, apresentam morfologia aproximadamente (a) esféricas, (b) bi piramidais, (c) cúbicas e (d) forma indefinida, respectivamente.

Todas as amostras foram refinadas pelo método Rietveld, com o que obtivemos bons ajustes. E diversas informações extensivas dos compostos foram obtidas usando este método.

Como nosso objetivo inicial em produzir as cromitas é caracterizar as mudanças em suas propriedades estruturais e magnéticas, tais mudanças no comportamento magnético podem esta asso-

ciados a mudanças nas dimensões das amostras, e podemos assim investigar também novos efeitos, tais como as consequências para o Efeito Magnetocalórico nas cromitas estudadas, buscando a caracterização deste efeito, e verificar a intensidade do *EMC* numa faixa térmica propícia à aplicação tecnológica. A intensidade do *EMC* para as cromitas espinélias ferrimagnéticas apresentam um valor relativamente pequeno.

As caracterizações magnéticas e estruturais dos sistemas estudados neste trabalho nos permitem concluir que estes são sistemas fisicamente interessantes. Os resultados indicam que as propriedades estruturais e magnéticas destes sistemas estão intrinsecamente correlacionadas. Incluímos ainda como um resultado importante a obtenção de alguns compostos com tamanhos na escala nanométrica, pois as propriedades físicas são modificadas por este fator.

Os resultados das medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ indicam notáveis diferenças entre as curvas de χ_{DC} das amostras na escala nanométrica e bulk. Acreditamos que grande parte destas mudanças nas propriedades magnéticas seja devido à similaridade na morfologia, no tamanho das NP's e na distribuição de tamanhos para todas as amostras, causando assim efeito de superfície, provenientes do fato da diminuição dos tamanhos das partículas.

Em suma, na série $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura indica que grande parte das amostras apresentam ordenamento antiferromagnético como observado nos ciclos de histerese no intervalo de $0 \leq x \leq 0,5$, e um ordenamento tipicamente ferrimagnético para $x \geq 0,6$. Acreditamos que o comportamento nas fronteiras da fase AF/FI, indicada por surgimento de campo coercivo e mudanças na temperatura de transição magnética, sugere a existência de interações microscópicas entre os arranjos AF e FI.

No entanto, para a outra série de cromitas espinélias, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, com a inserção do íon magnético de 0.1 a 0.9, focando as quantidades ímpares de dopagem, observamos de nossos resultados para as concentrações de dopante de $x \leq 0,5$ temos curvas com um comportamento unicamente ferrimagnética para temperaturas abaixo de T_C , por outro lado quando $0,5 \leq x \leq 1,0$ apresenta-se o desvio associado com as componentes (FI) e (AF). Outro comportamento interessante observado nesta série foi o comportamento assimétrico dos ciclos de histereses, atribuímos este comportamento ao fato dos sistemas apresentarem de duas componentes de ordem diferente efeitos para concentrações $0.5 \leq x \leq 1.0$, propiciando um efeito semelhante ao de *Exchange-bias* (EB), que são correntemente observados em sistemas com ordem AFM/FI.

CAPÍTULO 8

Perspectivas

8.1 Propostas Futuras

As perspectivas serão apresentadas como proposta de continuidade a alguns estudos ainda não finalizados, que são citados a seguir:

Produzir as mesmas cromitas desse estudo por outras técnicas de síntese tais como o método dos precursores poliméricos e coprecipitação de sais metálicos em solução alcalina, visando partículas de tamanhos menores e um melhor controle na distribuição de tamanhos.

A preparação dos sistemas $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ e $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ em forma monocristalina é um próximo desafio, pois assim, será possível estudar as anisotropias envolvidas e estabelecer o diagrama de fase análogo ao apresentado para as amostras policristalinas.

Realizar medidas utilizando o aparelho PPMS (*Physical Property Measurement System*), para determinar resistividade, calor específico, entre outras propriedades para uma melhor caracterização do material. Fazer medidas de constante dielétricas, dos sistemas $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ e $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$, para verificar se os valores da constante dielétrica dos compostos são elevadas.

Investigar o grau de oxidação dos compostos por técnicas químicas e de análise térmica. Esta é uma informação importante, pois está diretamente correlacionada com as propriedades magnéticas e elétricas.

De maneira complementar, podem ser aliadas técnicas espectroscópicas, como medidas de Mossbauer e de absorção de raio X.

Aquisição de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura e com campo apli-

cado. Esses dados podem nos fornecer informações das propriedades elétricas dos sistemas, as quais podem ser relacionadas com as propriedades estruturais e elétricas. As medidas com campo magnético podem ser uma interessante alternativa para a obtenção do *EMC*;

Fazer parcerias para tratar os modelos teóricos que serão propostos e aplicados a tais sistemas.

Referências Bibliográficas

- 1 SANTANA, M. C. S. *Síntese e caracterização estrutural e magnética das perovskitas complexas $ReFe_{0,5}M_{0,45}O_3$ ($Re=Dy, Gd, Sm, Eu, Nd$; $M=Mn, Al$)*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Sergipe, 2015.
- 2 CANTALINI, C. et al. Microstructure and electrical properties of si-doped α - Fe_2O_3 humidity sensor. *Sensors and Actuators B*, v. 15, p. 293, 1993.
- 3 PELINO, M. et al. Microstructure and electrical properties of an α - hematite ceramic humidity sensor. *Sensors and Actuators B*, v. 7, p. 464, 1992.
- 4 MANCIC, L. et al. Morphology, structure and nonstoichiometry of $ZnCr_2O_4$ nanophased powder. *Sensors*, v. 3, p. 415, 2003.
- 5 BALTZER, P. K. et al. Exchange interactions in ferromagnetic chromium chalcogenide spinels. *Physical Review*, v. 151, p. 367, 1966.
- 6 GOODENOUGH, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1963.
- 7 BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Mater*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001.
- 8 LEE, S.-H. et al. Local spin resonance and spin-peierls-like phase transition in a geometrically frustrated antiferromagnet. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 16, p. 3718, 2000.
- 9 YAMASAKI, Y. et al. Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *PRL*, v. 96, p. 207204, 2006.
- 10 BORDÁCS, S. et al. Magnetic-order-induced crystal symmetry lowering in ACr_2O_4 ferrimagnetic spinels. *PRL*, v. 103, p. 077205, 2009.
- 11 TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. [S.l.: s.n.], 2003.
- 12 REZENDE, M. *MateMater e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.
- 13 SMART, J. S. *Effective Field Theories of Magnetism*. [S.l.]: IBM Watson Research Center - Yortown Heighs, 1966.
- 14 MORRISH, A. H. *The Physical Principles of Magnetism*. [S.l.]: IEEE Press, 2001.
- 15 GURGEL, T. T.; BUZINARO, M.; MORENO, N. Magnetization study in $CuCr_2O_4$ spinel oxide. *J. Supercond Nov Magn*, v. 26, p. 2557, 2013.

- 16 GUIMARÃES, A. P. *Magnetism e Ressonância Magnética em Sólidos*. [S.l.]: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- 17 MYDOSH, J. Disordered magnetism and spin glasses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 157/158, p. 606, 1996.
- 18 NAGATA, S.; KEESOM, P. H.; HARRISON, H. R. Low- μ_0 -field susceptibility of a spin glass. *Physical Review B*, v. 19, n. 3, p. 1633, 1979.
- 19 EDWARDS, S. F.; ANDERSON, P. W. Theory of spin glasses : Ii. *J. Phys. F: Metal Phys.*, v. 6, n. 10, p. 1927, 1976.
- 20 SILVA, L. M. D. *Estudo do Efeito da Substituição Química nas Propriedades Térmicas, Magnéticas e de Transporte do Composto UGa_2* . Dissertação (Mestrado) — Campinas : UNICAMP, 2003.
- 21 RAMIREZ, A. P. Strongly geometrically. *Annu. Rev. Matter. Sci.*, v. 24, p. 453, 1994.
- 22 WARBURG, E. Magnetische untersuchungen. *Ann. Phys.*, v. 249, p. 141 – 164, 1881.
- 23 BENFORD, S. M. The magnetocaloric effect in dysprosium. *J. Appl. Phys.*, v. 50, p. 1868 – 1870, 1979.
- 24 MCMICHAEL, J. J. R. R. D.; SHULL, R. D. Enhanced magnetocaloric effect in $Gd_3Ga_5 - xFe_xO_{12}$. *J. Appl. Phys.*, v. 73, p. 6946 – 6948, 1993.
- 25 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, J. K. A. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 4494, 1997.
- 26 PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, J. K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *J. Appl. Phys.*, v. 86, p. 565 – 575, 1999.
- 27 SPICHKIN, A. M. T. e Y. I. *The magnetocaloric effect and its applications*. [S.l.: s.n.], 2003.
- 28 UZUNOV, D. I. *Introduction to Theory of Critical Phenomena*. [S.l.: s.n.], 1993.
- 29 RAO, C. N. R. R. e K. J. *Phase Transitions in Solids*. [S.l.: s.n.], 1978.
- 30 GIGUÈRE M. FOLDEAKI, B. R. G. R. C. T. K. B. A. F. e. J. A. B. A. Direct measurement of the “giant” adiabatic temperature change in $Gd_5Si_2Ge_2$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 83, p. 2262, 1999.
- 31 JR. V. K. PECHARSKY, E. B. H. G. M. D. e. E. M. L. K. A. G. Magnetocaloric materials. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 387 – 429, 2000.
- 32 CHERECHUKIN T. TAKAGI, M. M. e. V. D. B. . A. Magnetocaloric effect in $Ni_2 + xMn_1xGa$ heusler alloys. *Phys. Lett. A*, v. 326, p. 146 – 151, 2004.
- 33 TEGUS, O. *Novel materials for magnetic refrigeration*. Tese (Doutorado) — Universidade de Amsterdam, 2003.
- 34 VASILEV A. D. BOZHKO, V. V. K. I. E. D. V. G. S. V. D. B. M. M. S. S. T. T. A. N.; TANI, J. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $Ni_2 + xMn_1xGa$. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 1113, 1999.

- 35 KHOVAILO V. NOVOSAD, T. T. D. A. F. R. Z. L. V. V.; VASILEV, A. N. Magnetic properties and magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_2 + x\text{Mn}_1x\text{Ga}$ shape memory alloys. *Phys. Rev. B*, v. 70, p. 174413, 2004.
- 36 CARVALHO C. S. ALVES, C. C. C. M. A. B. A. A. C. S. G. F. C. N. e. L. P. C. A. M. G. Effect of hydrogen on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of the $\text{Gd}_5\text{Ge}_{2.1}\text{Si}_{1.9}$ compound. *J. Alloys Compd*, v. 432, p. 11 – 14, 2007.
- 37 LYONS, D. H. et al. Classical theory of the ground spin-state in cubic spinels. *Physical Review*, v. 126, n. 2, p. 540, 1962.
- 38 WINKLER, E. et al. Magnetocrystalline interactions in MnCr_2O_4 spinel. *Physical Review B*, v. 80, p. 104418, 2009.
- 39 MARTINHO, H. et al. Studies of the three-dimensional frustrated antiferromagnetic ZnCr_2O_4 . *J. Appl. Phys.*, v. 89, n. 11, p. 7050, 2001.
- 40 TCHERNYSHYOV, O.; MOESSNER, R.; SONDHI, S. L. Order by distortion and string modes in pyrochlore antiferromagnets. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 6, p. 067203, 2002.
- 41 WICKHAM, D. G.; GOODENOUGH, J. B. Suggestion concerning magnetic interactions in spinels. *Physical Review*, v. 115, p. 1156, 1959.
- 42 TSURKAN, V. et al. Magnetic, heat capacity, and conductivity studies of ferrimagnetic MnCr_2S_4 single crystals. *Physical Review B*, v. 68, p. 134434, 2003.
- 43 HASTINGS, J. M.; CORLISS, L. M. Magnetic structure of manganese chromite. *Physical Review*, v. 126, n. 2, p. 556, 1962.
- 44 RADHA, S. et al. Magnetoresistance and magnetization studies of the laves-phase compound $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_2$. *Physical Review B*, v. 50, n. 10, p. 6866, 1994.
- 45 TOVAR, M. et al. Structural and magnetic properties of $\text{Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{Cr}$ spinel oxides. *Physica B*, v. 385 - 386, p. 196 – 198, 2006.
- 46 CROTTAZ, O.; KUBEL, F.; SCHMID, H. Jumping crystals of the spinels NiCr_2O_4 and CuCr_2O_4 . *J. Mater. Chem.*, v. 7, p. 143, 1997.
- 47 PRINCE, E. Crystal and magnetic structure of copper chromite. *Acta Cryst.*, v. 10, p. 554, 1957.
- 48 KANAMORI, J. Crystal distortion in magnetic compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 5, p. 15S, 1960.
- 49 DOLLASE, W. A.; O'NEILL, H. S. C. The spinels CuCr_2O_4 and CuRh_2O_4 . *Acta Cryst.*, C53, p. 657–659, 1997.
- 50 TOMIYASU, K.; KAGOMIYA, I. Magnetic structure of NiCr_2O_4 studied by neutron scattering and magnetization measurements. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 73, n. 9, p. 2539, 2004.

- 51 ISHIBASHI, H.; YASUMI, T. Structural transition of spinel compound NiCr_2O_4 at ferrimagnetic transition temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 310, p. e610 – e612, 2007.
- 52 CULLITY, B. D. *Elements X-Ray Diffraction*. 2^a ed.. ed. [S.l.: s.n.], 1978.
- 53 FAVA, F. F. et al. On the structural, electronic and magnetic properties of MnCr_2O_4 spinel. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 9, p. 10715, 1997.
- 54 SAWADA, H. Electron density study of spinels: Zinc chromium oxide. *Mater. Res. Bull.*, v. 32, p. 873 – 879, 1997.
- 55 KENNEDY, B. J.; ZHOU, Q. The role of orbital ordering in the tetragonal-to-cubic phase transition in CuCr_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, p. 2227, 2008.
- 56 MENESES, C. T. de. *Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios X*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2007.
- 57 JOY, P. A.; KUMAR, P. S. A.; DATE, S. K. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 10, p. 11049, 1998.
- 58 ALVES R. AQUINO, J. D. T. A. P. C. M. H. S. F. A. T. H. R. R. C. R.; FGOYA, G. Surface spin freezing of ferrite nanoparticles evidenced by magnetization measurements. *J. Appl. Phys.*, v. 99, p. 08M905, 2006.
- 59 PTAK, M. et al. Temperature-dependent xrd, ir, magnetic, sem and tem studies of jahn–teller distorted NiCr_2O_4 powders. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 201, p. 270, 2013.
- 60 TOMIYASU, K.; FUKUNAGA, J.; SUZUKI, H. Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 by means of neutron scattering and magnetization measurements. *Physical Review B*, v. 70, p. 214434, 2004.
- 61 LIU, A. J. R. C.; ZHANG, Z. J. Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. *Pure Appl. Chem.*, v. 72, p. pp. 37–45, 2000.
- 62 BALANDA, M. Ac susceptibility studies of phase transitions and magnetic relaxation: Conventional, molecular and low-dimensional magnets. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, v. 124, n. 6, p. 964, 2013.
- 63 GURGEL, T. T.; N.O.MORENO; SOARES, J. M. Magnetization properties study of ZnCr_2O_4 spinel normal. *IEEE Transactons on Magnetics*, v. 49, n. 8, p. 4565, 2013.
- 64 DWIGHT, N. M. K.; WOLD, A. Ferrimagnetic spiral configurations in cobalt chromite. *J. Phys.*, v. 25, p. 528–536, 1964.
- 65 MELOT, B. C. et al. Magnetic phase evolution in the spinel compounds $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 216007, 2009.

- 66 YAN, L. qin et al. Glassy magnetic behavior induced by Cu^{2+} substitution in the frustrated antiferromagnet ZnCr_2O_4 . *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 20, p. 255203, 2008.
- 67 KEMEI, M. C. et al. Evolution of magnetic properties in the normal spinel solid solution $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 24, p. 046003, 2012.
- 68 BUZINARO, M. A. P. *Caracterização Magnética das Cromitas $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$* . Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Sergipe, 2009.
- 69 LEIGHTON, C. et al. Coercivity enhancement in exchange biased systems driven by interfacial magnetic frustration. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 15, p. 3466, 2000.
- 70 NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 192, p. 203, 1999.
- 71 SUCHOMEL, M. R.; SHOEMAKER, D. P.; RIBAUD, L. Spin-induced symmetry breaking in orbitally ordered NiCr_2O_4 and CuCr_2O_4 . *Physical Review B*, v. 86, p. 054406, 2012.
- 72 MANTLIKOVA, A. et al. Magnetic properties of TCr_2O_4 (t = co, ni) fine powders and $\text{TCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 18, p. 032022, 2011.

CAPÍTULO 9

Artigos publicados e submetidos

♣ Thiago T. Gurgel, M. A. Buzinaro and N. O. Moreno. *Magnetization study in CuCr_2O_4 spinel oxide*, *J. Supercond Nov Magn*, v. **26**, p. 2557-2559(2013).

♣ Thiago T. Gurgel, N. O. Moreno and J. M. Soares, *Magnetization Properties Study of ZnCr_2O_4 Spinel Normal*, *IEEE Trans. Magn.*, v. **49**, p. 4565 - 4567 (2013).

CAPÍTULO 10

Apêndice A

Unidades das principais quantidades em magnetismo. A relação entre as unidades nos sistemas CGS e SI dá-se por $[\text{CGS}] = (\text{fator de conversão}) \times [\text{SI}]$. † G: Gauss, T: Tesla, Oe: Oersted, A/m: Ampere por metro, H/m: Henry por metro. No vácuo, $\mu_m = \mu_n = 1$ [CGS] e, conseqüentemente, $\mu_m = \mu_n = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m [SI].

Tab. A.1 Unidades em magnetismo.

Quantidade	Símbolo	CGS	Fator de conversão	SI
Indução magnética	B	G	10^{-4}	T
Fluxo magnético	ϕ	Mx	10^{-8}	Weber(Wb)
Campo magnético	H	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
Momento magnético	μ	erg/G(\equiv emu)	10^{-3}	Am ²
Magnetização por volume	M	emu/cm ³	10^3	A/m
Magnetização por massa	M	emu/g	1	Am ² /kg
Susceptibilidade por volume	χ	adimensional	4π	adimensional
Susceptibilidade por massa	χ	emu/gOe	$4\pi \times 10^{-3}$	m ³ /kg
Permeabilidade magnética	μ_m	adimensional	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m
Força	F	dyna	10^{-5}	N
Energia	E	erg	10^{-7}	J
Densidade de energia	K	erg/cm ³	10^{-1}	J/m ³
Fator desmagnetizante	N_d	adimensional	$1/4\pi$	adimensional

Tab. A.2 Algumas constantes físicas.

Quantidade	Símbolo	Valor	CGS	SI
velocidade da luz no vácuo	c	2.998	10^{10}cm s^{-1}	10^8m s^{-1}
permitividade no vácuo	ε_0	†	1	$10^7/4\pi c^2$
permeabilidade no vácuo	μ_0	†	1	$4\pi \times 10^{-7} \text{H m}^{-1}$
magneton de Bohr	μ_B	9.274	$10^{-21} \text{erg G}^{-1}$	10^{-24}JT^{-1}
constante de Boltzmann	κ_B	1.380	$10^{-16} \text{erg K}^{-1}$	10^{-23}JK^{-1}
constante de Planck	h	6.626	$10^{-27} \text{erg s}^{-1}$	10^{-34}Js^{-1}
constante de Planck	\hbar	1.055	$10^{-27} \text{erg s}^{-1}$	10^{-34}Js^{-1}
carga elétron	e	†	$4.803 \times 10^{-10} \text{esu}$	$1.602 \times 10^{-19} \text{C}$
massa elétron	m	9.109	10^{-28}g	10^{-31}kg
Numero de Avogadro	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$	†	†